ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE

BAND 83

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 83

DER GANZEN REIHE 388. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT NEUN TAFELN

1 9 2 7

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

GAM

Amer. Fund
G.E.S.
8.25

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt

Vierte Folge. Band 83

Neuntes Heft

		Seite
1.	W. Wien. Die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie. (Hierzu Tafel I.)	1
2.	W. Wien. Über Einwirkungen auf Schumannplatten im Vakuumspektrographen bei der Beobachtung von Kanalstrahlen	19
3.	Heinrich Schilling. Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen (mit eingehender Kritik der Literatur)	23
4.	W. Busse. Über die Natur der Phosphorionisation. II	80
5.	G. Borelius. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen	121
6.	Hans Schiller. Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken	137

Redaktionsschluß am 23. Mai 1927

Zehntes Heft

1.	Ivar Waller. Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien	153
2.	Udo Adelsberger. Über Hysteresiswärme und magnetische Energie in ferromagnetischen Körpern. (Hierzu Tafel II.)	184
3.	Ferdinand Schmidt. Bandenarten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore	213
4.	G. v. Gleich. Veränderliche Elementarladung	247
5.	W. Thomas. Schalldruck auf resonierende Körper	255
6.	Richard Kolisko. Die Erdachsvibration eine Folge der Sonnentätigkeit	284
7.	Hans Kerschbaum. Über Messungen der Leuchtdauer der Atome. (Hierzu Tafel III.)	287
8.	A. March. Eine Ableitung des Gesetzes von Wiedemann-Franz aus dem zweiten Hauptsatz	296
9.	H. Diesselhorst. Bemerkung zu den verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses von Metallen	303

Redaktionsschluß am 8. Juni 1927

Elftes Heft Seite

1. J. Malsch und M. Wien. Über eine Nullmethode zur Messung von Widerständen mit kurzen Stromstößen 305
2. Max Wien. Über eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze bei Elektrolyten 327
3. Heinz Pelzer. Zur Frage des Vorhandenseins von festem Stickstoff in der Erdatmosphäre 362
4. Martin Knudsen. Das Hitzdrahtmanometer 385
5. W. Kast. Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols 391
6. W. Kast. Röntgenuntersuchungen an festem kristallinischem und anisotropflüssigem para-Azoxyanisol. (Hierzu Taf. IV u. V.) 418
7. R. Pechhold. Untersuchung einiger wäßriger Elektrolytlösungen nach der Fürthschen Ellipsoidmethode 427

Redaktionsschluß am 16. Juni 1927

Zwölftes Heft

1. Max Trautz. Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme C_v an Gasen 457
2. Marin Katalinić. Stehende Wellen des zirkular und elliptisch polarisierten Lichtes. (Hierzu Taf. VI.) 498
3. Fritz Kirchner. Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. (2. Mitteilung.) 521
4. R. Seeliger und M. Reger. Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalles 535
5. Fr. Klingelfuss. Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion. II. Mitteilung: Bestimmung der Ionisierungszahlen $\alpha - \beta$ und $(n_1 v)_0$ aus der Elektrodenfunktion 565
6. Carl Hummel. Über die durch einen Prismensatz erzeugten Interferenzstreifen. (Hierzu Tafel VII.) 575

Redaktionsschluß am 28. Juni 1927

Dreizehntes Heft

1. Friedrich Möglich. Beugungserscheinungen an Körpern von ellipsoidischer Gestalt 609
2. W. Pospíšil. Über die Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch das Licht 735

Redaktionsschluß am 11. Juli 1927

Vierzehntes Heft Seite

1. Hans Pfenninger. Über die Polarisation von Lichtwellen am metallischen Kreiszylinder 753
2. Martin Knudsen. Thermischer Molekulardruck in Röhren 797
3. W. Steubing. Über den Dopplereffekt in Wasserstoff-Kanalstrahlen und die Balmerserie 822
4. Theodor Sexl. Zur Stabilitätsfrage der Poiseuilleschen und Couetteschen Strömung 835
5. Fritz Wolf. Eine Präzisionsmessung von e/m_0 nach der Methode von H. Busch 849
6. Karl Wolf. Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Wasserdampf bei niederen Drucken 884
7. T. Engset. Berichtigung zum Aufsatze: „Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen." (Ergänzende Betrachtungen über Bahnformen und Strahlungsfrequenzen.) . 903
8. Karl Bechert. Über die Eigenwerte der wellenmechanischen Randwertaufgaben 905

Redaktionsschluß am 20. Juli 1927

Fünfzehntes Heft

1. Willy Bennewitz. Die Variation der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen beim Entgasungs- und Gasbeladungsprozeß an Palladium und Platin 913
2. Herbert Lenz. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes im Diamanten 941
3. E. Schrödinger. Energieaustausch nach der Wellenmechanik 956
4. Fritz Kirchner. Über den Comptoneffekt an gebundenen Elektronen und einige andere Beobachtungen an Nebelkammeraufnahmen harter Röntgenstrahlen in Argongas. (Hierzu Tafel VIII) 969
5. W. v. Ignatowsky. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. Erwiderung an Hrn. F. Kottler 977
6. M. J. O. Strutt. Stromverdrängung in rechteckigen Leitern . 979
7. Franz Wolf. Über die Elektronengeschwindigkeiten beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt 1001
8. Georg Joos. Zur Theorie des Isotopeneffekts in Linienspektren 1054

Redaktionsschluß am 9. August 1927

Sechzehntes Heft

1. Ernst Brüche. Wirkungsquerschnitt und Molekülbau. (Danziger Habilitationsschrift.) 1065
2. Carl Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlensäuremoleküle gegenüber langsamen Elektronen 1129

Seite

3. L. Sokolow. Eine Präzisionsmethode zur Messung der magnetischen Permeabilität bei sehr schnellen Schwingungen 1136
4. Annelise Schrammen. Die Hyperfeinstruktur der Terme des Cadmiumspektrums. (Hierzu Tafel IX) 1161
5. W. Kast. Eine Berichtigung „Über den Aufbau der nematischen Schmelzen“ 1200
6. Adolf Smekal. Über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen 1202
7. Alfons Bühl. Über wasserfallelektrische Wirkung an Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte 1207

Redaktionsschluß am 25. August 1927

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I.	W. Wien
„ II.	U. Adelsberger
„ III.	H. Kerschbaum
„ IV und V.	W. Kast
„ VI.	M. Katalinić
„ VII.	C. Hummel
„ VIII.	F. Kirchner
„ IX.	A. Schrammen

Berlin College Library
JUL 2 1927
Not to be taken from the Library

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 83 HEFT 1

DER GANZEN REIHE 388. BANDES 1. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT DEM BILDNIS PIERRE SIMON LAPLACE
UND EINER TAFEL

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen und der Verlags-
buchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1927 erscheinen die Bände 82, 83 und 84
à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. —.80
Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland.
Redaktionsschluß am 28. Mai 1927.

Inhalt

Seite

1. W. Wien. Die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie. (Hierzu Tafel I.) 1
2. W. Wien. Über Einwirkungen auf Schumannplatten im Vakuumspektrographen bei der Beobachtung von Kanalstrahlen 19
3. Heinrich Schilling. Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen (mit eingehender Kritik der Literatur) 23
4. W. Busse. Über die Natur der Phosphorionisation. II . . 80
5. G. Borelius. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen 121
6. Hans Schiller. Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken 137

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen.) Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, des Bands, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Pierre Simon Laplace
gest. 5. März 1827

1927 № 9

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie;* *von W. Wien*

(Hierzu Tafel I)

Nachdem mit der Methode der Kanalstrahlen, die plötzlich in ein hohes Vakuum treten, die Leuchtdauer einer Reihe von Spektrallinien gemessen werden konnte, erschien es namentlich auch im Hinblick auf die beginnenden theoretischen Ansätze wünschenswert zu sein, die einfachste aller Serien, die ultraviolette Wasserstoffserie zur Beobachtung heranzuziehen. Allerdings war von vornherein klar, daß es nicht möglich sein würde, die bisher entwickelten Methoden, welche die Messung der Leuchtdauer ohne beträchtliche Schwierigkeiten gestatten, unmittelbar anzuwenden. Schon die erste Frage, ob die Intensitäten der ultravioletten Wasserstoffserie in den Kanalstrahlen ausreichen würde, um die Messungen bei erträglichen Belichtungszeiten durchzuführen, konnte ohne Vorversuche nicht ohne weiteres bejaht werden. Aber selbst wenn die Intensität keine Schwierigkeiten bereiten würde, wie es sich tatsächlich gezeigt hat, war nicht von vornherein klar, wie sich die Messung der Intensität gestalten würde, da alle gewöhnlichen Methoden bei der Anwendung des Vakuumspektrographen versagen mußten. So ist denn schließlich das Ziel auch erst nach recht langwierigen Vorversuchen erreicht worden.

1. Der Apparat

Als Apparat diente ein Vakuumspektrograph nach den üblichen von Lyman ausgebildeten Vorbildern, der aus einem Messingrohr von ungefähr 120 cm Länge, 20 cm äußerem Durchmesser und 1,5 cm Wandstärke bestand. An dem einen Ende war der Tisch angebracht, auf dem sich das Gitter befand, das von dem National Laboratory in London geteilt und durch die Firma A. Hilger bezogen war. Die Brennweite des

Gitters beträgt 100 cm, die Dispersion im Mittel bei annähernd gleichem Abstand von Spalt und Bild vom Gitter 16,4 Å.-E. auf 1 mm. Diese Dispersion ist veränderlich, da beim Drehen des Gitters, um die verschiedenen Spektralbereiche auf die photographische Platte zu bekommen, der Abstand der Platte vom Gitter geändert werden muß. Der Plattenhalter war deshalb auf einen Schlitten aufgesetzt, der durch einen Trieb verschoben werden konnte. — Der Plattenhalter konnte gegenüber der Verbindungslinie mit dem Gitter gedreht und außerdem sich selbst parallel verschoben werden, um verschiedene Aufnahmen auf dieselbe Platte zu bekommen. Abweichend von der üblichen Anordnung, bei der die Platte in der Richtung senkrecht zum Spektrum verschoben wird, mußte hier die Verschiebung in der Richtung des Spektrums vorgenommen werden, weil die Krümmung des Spektrographenrohrs in der Vertikalen nur ganz kleine Verschiebungen gestattet hätte. Da es sich bei den Messungen nur immer um wenige Linien auf der Platte handelte, erfüllte diese Art der Verschiebung ihren Zweck, sie würde jedoch für linienreiche Spektren unbrauchbar sein. Diese Plattenverschiebung mußte von außen her vorgenommen werden können und erfolgte durch Litzen, die durch einen Schliff aufgewickelt wurden und die Plattenhalter heranzogen, während er durch eine Feder wieder zurückgeschoben wurde.

Das Gitter konnte geneigt und gedreht werden. Die Drehung um eine vertikale Achse konnte vom Beobachtungsende des Spektrographen durch einen Trieb erfolgen. Die Justierung des Gitters und der Platte erfolgte zunächst mit Hilfe eines mit Quecksilberlicht beleuchteten Spalts im sichtbaren Gebiet.

Am Gitterende wurde das Spektrographenrohr durch einen übergreifenden Deckel von 3 cm Dicke und Rippenverstärkungen geschlossen und mit Pizein gedichtet. Bei den großen Dichtungsflächen wurde der Apparat bei größeren Temperaturschwankungen undicht und mußte neu gedichtet werden. Das Beobachtungsende des Rohrs war durch einen aufgelöteten Messingring verstärkt und abgeschliffen. Gegen die Schlifffläche wurde ein abgeschliffener Deckel mit Rippenverstärkungen gedrückt und mit Schrauben festgehalten. Zum

Abdichten wurde Hahnfett verwendet. Diese Dichtung hat sich auch bei dem hohen Vakuum, das im Spektrographen erreicht wurde (0,0003—0,001 mm Hg), bewährt.

In der Mitte des Spektrographenrohrs war ein Messingrohr von ungefähr 2,5 cm lichte Weite eingelötet, das zur Stahldiffusionspumpe führte.[1]) Ein zweites engeres Ansatzrohr führte zum Mac Leod-Manometer, ein drittes gestattete verschiedene Gase in den Spektrographen zu leiten.

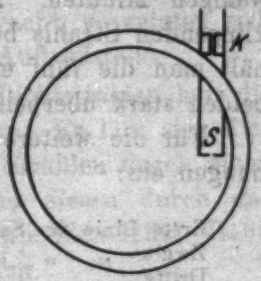


Fig. 1

Seitlich in das Spektrographenrohr wurde das Kanalstrahlrohr eingeführt (Fig. 1). Die Kanalstrahlen gehen durch die Kathode *K*, fallen auf den engen Spalt *S*, und gehen durch diesen in das hohe Vakuum. Dieser Kanalstrahl wird durch das Gitter auf der photographischen Platte abgebildet. Ein großer Vorteil liegt darin, daß der Kanalstrahl ein für allemal gegenüber dem Gitter eine feste Lage hat. Der ganze Apparat ist von Hrn. Werkmeister Hörtensteiner in sehr präziser Weise fertiggestellt worden, wofür ich ihm auch hier meinen Dank ausspreche.

2. Die photographischen Platten

Für die Beobachtung der ultravioletten Wasserstoffserie konnten nur Schumannplatten in Betracht kommen. Die benutzten Platten wurden von der Firma A. Hilger in London geliefert und bewährten sich im ganzen gut. Die Empfindlichkeit reichte völlig aus, die Entwicklung und sonstige Behandlung machte keine Schwierigkeiten, nur ganz selten löste sich beim Wässern die Schicht ab. Ein Übelstand vieler Platten war, daß die Schicht viele Löcher aufwies und bei andern war die Schicht ungleichmäßig.

Als Entwickler wurde ein Glycinentwickler verwendet.

3. Die Aufnahme der ultravioletten Wasserstoffserie

Nach einigen Justierungsversuchen machte es keine Schwierigkeiten die ultraviolette Wasserstoffserie auf den

1) Auch diese Arbeit wäre ohne die Gaedeschen Pumpen nicht ausführbar gewesen.

Schumannplatten zu erhalten. Wie auch bei der Balmerserie erhält man bei einem Druck von etwa 0,001 mm Hg im Spektrographen nur die ultraviolette Wasserstoffserie ohne irgendwelche anderen Linien. Selbst wenn die beiden ersten Linien der Serie bereits weit überbelichtet sind, erscheint keine Spur irgendeiner andern Linie. Vgl. Fig. 2, Taf. I. Die erste Linie erhält man bereits bei einer Belichtungszeit von wenigen Minuten. Nach 30 Min. ist der Beginn des abklingenden Strahls bereits überbelichtet. Nach 6 Stunden erhält man die fünf ersten Linien der Serie, davon die ersten beiden stark überbelichtet.

Für die weitere Darstellung führe ich folgende Bezeichnungen ein:

	Bezeichnung	Wellenlänge
Erste Linie der Serie . . .	H_a	1215,68
Zweite „ „ „ . . .	H_b	1025,7
Dritte „ „ „ . . .	H_c	972,5
Vierte „ „ „ . . .	H_d	949,8
Fünfte „ „ „ . . .	H_e	937,8

4. Störungen

Schon bei den ersten Aufnahmen zeigten sich Störungen, die bis jetzt noch nicht ganz geklärt sind und deren Erforschung weiterer Versuche bedarf. Wenn die Kanalstrahlen in den Vakuumspektrographen eindrangen, so schleierten die photographischen Platten stark, auch wenn eine direkte Einwirkung der Strahlen ausgeschlossen war. Um diese Störung zu verringern, wurden die Kanalstrahlen in einem Schutzzylinder aus Messing aufgefangen, in den vorn ein Spalt geschnitten war, durch den das Licht von dem Kanalstrahl zum Gitter gelangen konnte. Um diesen ersten Schutzzylinder wurde noch ein zweiter gelegt. Beide waren unten geschlossen. Zwischen diese Zylinder und die photographische Platte wurde noch ein Metallschirm gesetzt. Trotz des dreifachen Schutzes gelang es nicht, die Schleierwirkung auf die Platten vollständig zu beseitigen. Nur wenn die Kanalstrahlen in hohes Vakuum traten und dann ungestört bis zum Boden des Schutzzylinders verliefen, waren mehrstündige Belichtungen ohne Schleierwirkung möglich. Schon bei einem Druck von 0,01 mm Hg des Wasserstoffs im Spektrographen war die Platte nach einstündiger Belichtung nach der normalen Entwicklung voll-

kommen schwarz, so daß keine Einzelheiten mehr erkennbar waren, wenn die Kanalstrahlen auf eine Metallplatte fielen, so daß reflektierte Lichtstrahlen durch den Spalt des Schutzzylinders austreten konnten.

Bei dreistündiger Belichtung unter diesen Bedingungen ergab sich die vollständige Schwärzung der Platte auch bei dem niedrigen Druck von 0,001 mm. Wird eine Metallplatte unter 45° geneigt in den Kanalstrahl gebracht, so zeigten sich die Wasserstofflinien sehr stark an der Auftreffstelle.

Sie rühren von einer Reflexion der Lichtstrahlen her, die longitudinal aus dem Kanalstrahl kommen. Es läßt sich dies nachweisen, wenn man diese reflektierten Strahlen durch einen sehr feinen Spektrometerspalt gehen und diesen durch das Gitter auf der photographischen Platte abbilden läßt. Dann zeigt sich die normale Dopplerverschiebung.

Die an Metallflächen beobachtete Reflexion der ultravioletten Wasserstoffserie ist fast vollkommen zerstreut. Polierte Flächen verlieren ihre Politur in kürzester Zeit unter der Wirkung der auftreffenden Kanalstrahlen. Auch bei streifendem Einfall ist die Intensität des senkrecht reflektierten Lichts beträchtlich, wie später gezeigt werden wird (vgl. S. 11).

Ob dieses Licht der ultravioletten Wasserstoffserie, das zum Gitter reflektiert wird, noch eine Streuung an den Gasresten im Spektrographen erfährt und auf diese Weise die Schleier auf den Platten bewirkt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Auch ohne irgendeine reflektierende Metallfläche trat bei Wasserstoffkanalstrahlen und einem Sauerstoffdruck von 0,01 mm Hg eine vollständige Schwärzung der Platte ein. Es ist fraglich, ob Streuung auch bei Wasserstoff bei so niedrigen Drucken in irgend erheblichem Maße eintreten kann. Nach den Beobachtungen von Lyman[1]) absorbiert Wasserstoff in einer Länge von 0,91 cm bei Atmosphärendruck nicht merklich. Auf einem Wege von 200 cm dürfte daher Wasserstoff von 3 mm Druck noch nicht merklich absorbieren. Indessen hat Lyman nicht nur mit der ultravioletten Wasserstoffserie gearbeitet. Er gibt an, daß die Geisslersche Röhre mit Wasserstoff gefüllt, aber durch Kohlen-

1) Th. Lyman, Astrophys. Journ. 27. Nr. 2. März 1908.

wasserstoffe ein linienreiches Spektrum ausgesandt habe. Da außerdem zwei Flußspatfenster zu durchdringen waren, so ist es fraglich, ob bei diesen Versuchen überhaupt die ultraviolette Wasserstoffserie mitgewirkt hat (vgl. S. 7). Man wird daher die Möglichkeit zugeben müssen, daß die ultraviolette Wasserstoffserie in Wasserstoff selbst zerstreut wird, obwohl an eine Resonanzstrahlung nicht zu denken ist, weil die Serie dem Atom zukommt, das Gas aber aus Molekülen besteht. Tatsächlich ist die Schleierwirkung auf die photographische Platte unter sonst gleichen Bedingungen am stärksten im Sauerstoff, dann im Wasserstoff und am geringsten in Stickstoff. Nach Lyman soll Sauerstoff am stärksten absorbieren, dann Stickstoff in noch merklichem Betrage.

Lyman[1]) gibt an, daß die Schumannstrahlen in Luft starke Ionisierung hervorrufen, ob dies auch in Wasserstoff eintritt, geht aus seinen Versuchen nicht hervor.

Es läßt sich daher nicht sicher sagen, ob die beobachteten Schwärzungen der photographischen Platte nur von der ultravioletten Wasserstoffserie und ihrer Zerstreuung in den Gasresten herrühren oder ob die in den Vakuumspektrographen eintretenden Kanalstrahlen noch eine besondere Strahlenart auslösen.

J. J. Thomson[2]) hat bekanntlich angegeben, daß Kanalstrahlen, die auf eine Metallplatte fallen, eine besondere Strahlenart erregen und daß es nur die geladenen Teilchen sind, welche diese Wirkung hervorrufen. Wie weit solche Strahlen hier mitgewirkt haben, kann erst durch eine besondere Untersuchung entschieden werden.

5. Intensitätsmessungen

Die besprochenen Störungen bewirkten, daß lange Belichtungszeiten in den meisten Fällen mit störenden Schleierwirkungen auf die photographischen Platten verbunden waren. Allerdings brauchten solche Schleier nicht immer störend zu sein, aber wenn der Schleier eine gewisse Grenze überschritt, wurde die Schwärzung so stark, daß die Genauigkeit der photometrischen Messung beeinträchtigt wurde.

1) Th. Lyman, Astrophys. Journ. 28. Nr. 1. S. 56. Juli 1908.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 28. S. 620. 1914.

Während die Aufnahme des abklingenden Kanalstrahls im Gebiet der ultravioletten Wasserstoffserie an sich keine Schwierigkeit machte, war es um so schwieriger Intensitätsmessungen auszuführen. Daß der Astigmatismus des Gitters nicht in Betracht kam, wurde durch Abbildung eines punktförmigen Spaltstückes festgestellt.

Eine Aufnahme der Abklingung von H_α zeigt Fig. 3, Taf. I. Man sieht auf den ersten Blick, wenn man den Schwärzungsabfall mit dem einer abklingenden Balmerlinie vergleicht (Fig. 4, Taf. I), daß die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie erheblich kürzer ist. Für die wirkliche Messung der Abklingungskonstante ist jedoch eine Intensitätsmessung nicht zu umgehen.

Die sonst bei den Messungen der Abklingung gebrauchte Methode, einen Absorptionskeil anzuwenden, war nicht anwendbar, weil es mir nicht möglich war, irgendein Material aufzufinden, das die ultraviolette Wasserstoffserie hindurchläßt.

Zwar gibt Lyman[1]) an, daß zwei von der Firma Zeiss in Jena bezogene Flußspatplatten H_α noch gerade durchgelassen hätten, wenn auch sehr geschwächt. Auch Sigmund W. Leifson[2]) teilt mit, daß seine Flußspatfenster die Linie H_α noch gerade durchgelassen hätten.

Alle von mir untersuchten Flußspatplatten zeigten diese Eigenschaft aber nicht. Keine von ihnen ließen auch nur eine Spur der ultravioletten Wasserstoffserie hindurch. Auch die sonst üblichen Methoden der Lichtschwächung waren nicht anwendbar. Weder Entfernungsänderungen, noch Drahtnetze konnten in dem Vakuumspektrographen in Frage kommen. Auch die Benutzung eines rotierenden Sektors verbot sich von selbst. Die Anwendung dieses Hilfsmittels für die Lichtschwächung ist schon für das sichtbare Gebiet an Bedingungen gebunden, die erst jedesmal geprüft werden müssen und die Anwendungsmöglichkeiten stark einschränken. Ihn im Schumanngebiet anzuwenden, würde zunächst jeder experimentellen Rechtfertigung entbehren. Es blieb daher nichts anderes übrig als die Schwächung der Lichtquelle selbst, nämlich des Kanalstrahls vorzunehmen.

1) Th. Lyman, Astroph. Journ. 23. Nr. 3. April 1906.
2) Sigmund W. Leifson, Astroph. Journ. 53. Nr. 2. März 1926.

Der erste Versuch ging dahin, den aus dem engen Spalt austretenden Kanalstrahl auf eine schräge Platte fallen zu lassen, so daß allmählich einzelne Teile fortgeschnitten werden. Diese Methode hätte den Vorteil gehabt, ähnlich wie der Absorptionskeil zu wirken und eine berechenbare Schwächung unabhängig von der Unveränderlichkeit der Stärke des Kanalstrahls zu ermöglichen. Sie scheiterte jedoch an der diffusen Reflexion an jeder festen Oberfläche. Das reflektierte Licht war viel stärker als das transversal vom Kanalstrahl ausgesandte, so daß diese Methode nicht angewendet werden konnte.

Es wurde nun die Einrichtung getroffen, unter dem Kanalstrahlenspalt in 1 mm Entfernung eine schmale Metallzunge so zu verschieben, daß sie den Kanalstrahl allmählich abblendete.

Die in einer Führung laufende, ungefähr 2,5 mm breite Zunge aus Kupferblech wurde durch einen Winkelhebel vorwärts geschoben, der wieder durch eine seitlich in den Spektrographen eindringende Mikrometerschraube bewegt wurde. Durch einen Schliff konnte diese Schraube gedreht werden. Der Gang der Schraube und die Umdrehung konnte abgelesen werden, so daß die Stellung der Zunge außerhalb des Spektrographen erkennbar war. Natürlich war es nicht möglich, die Schwächung des Kanalstrahls aus der Stellung der Mikrometerschraube zu entnehmen. Dazu war der Gang nicht genau genug und auch der Kanalstrahlspalt ist nicht gleichmäßig genug und wird durch Kathodenzerstäubung auch beständig geändert.

Die Intensitätsänderung des Kanalstrahls wurde durch besondere Messung des Strahls selbst gemessen. Der Kanalstrahl fiel in ungefähr 6 cm Entfernung vom Spalt auf eine Scheibe aus dünnem Silberblech, welche eine Lötstelle eines Konstantan-Eisen-Thermoelements bildete. Die isolierten Drähte des Thermoelements waren durch die Spektrographenwand nach außen geführt und mit einem Drehspulengalvanometer verbunden. Um Aufladungen des Thermoelements zu verhüten, war es durch einen Silitwiderstand von 200000 Ohm geerdet. Für die praktische Messung der Kanalstrahlstärke zum Zweck der photometrischen Schwächung war indessen das Thermoelement nicht direkt anwendbar. Die auf den engen Spalt

auftreffenden Kanalstrahlen rufen nämlich eine sehr beträchtliche Erwärmung hervor. Wenn nun auch vor das Thermoelement eine Blende gesetzt war, durch die gerade die Kanalstrahlen ungehindert auf das Thermoelement fallen konnten, so drang doch durch diese Öffnung auch so viel Wärmestrahlung ein, daß die Ablenkung des Galvanometers weit über die Skala hinaus erfolgte. Da es nicht möglich war, diese Erwärmung zu beseitigen, so mußte der Thermostrom, der infolge dieser Wärmestrahlung eintrat, nach dem Kompensationsverfahren aufgehoben werden. Erst nach stundenlangem Betrieb der Röhre wurde der Zustand so weit stationär, daß mit dem Thermoelement Messungen möglich wurden. Die Messungen mit dem Thermoelement, die äußerst zeitraubend waren, wurden nur dazu verwendet, um festzustellen, ob Proportionalität zwischen den Angaben des Thermoelements und des Galvanometers bestand, wenn das Thermoelement als Auffänger des Kanalstrahlenstroms benutzt wurde. Da an den Verhältnissen in der Entladungsröhre nichts geändert, sondern nur der Querschnitt des Kanalstrahls durch Verschieben der Zunge geändert wurde, so war anzunehmen, daß der Kanalstrahlenstrom ein richtiges Maß für die Intensität bilden würde, obwohl ein Teil dieses Stroms durch fortgehende Sekundärelektronen gebildet wird. Jedenfalls war eine Fälschung durch Diffusion in dem hohen benutzten Vakuum (0,001 mm Hg) kaum zu befürchten. Immerhin erschien es wünschenswert, durch besondern Vergleich mit den Angaben des Thermoelements die Richtigkeit der Messung mit Hilfe des Kanalstrahlstroms zu prüfen. Es wurde deshalb die Einrichtung getroffen, mit Hilfe des Thermoelements die Energie des Kanalstrahlenstroms und dann durch das Thermoelement als Auffänger den Kanalstrahlenstrom unmittelbar nacheinander zu messen. Im letzteren Falle ging der Strom von dem Auffänger zum Galvanometer und dann durch einen Silitwiderstand zur Erde. Letzterer wurde eingeschaltet, um in der Erdleitung vorhandene elektrische Schwingungen unschädlich zu machen.

Es wurden nun unmittelbar nacheinander gemessen der Thermostrom und der Kanalstrahlenstrom für verschiedene Abschwächung der Kanalstrahlen durch Verschieben der Zunge. Da die letztere sich auch durch die abgefangenen Kanal-

strahlen erwärmt, so waren noch zwei breitere Zungen in Abständen von 5 mm angebracht, um die Wärmestrahlung der ersten Zunge abzublenden.

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 1

Intensität der Kanalstrahlen	Verhältnis Thermostrom / Kanalstrahlstrom	Intensität der Kanalstrahlen	Verhältnis: Thermostrom / Kanalstrahlstrom
100 %	0,80	24 %	0,82
100 „	0,80	33 „	0,74
100 „	0,80	77 „	0,78
100 „	0,77	24 „	0,74
100 „	0,80	35 „	0,80
100 „	0,80	24 „	0,74
100 „	0,76	28 „	0,77
100 „	0,76	100 „	0,80
100 „	0,82	21 „	0,74
100 „	0,81	65 „	0,74
100 „	0,82	63 „	0,76
30 „	0,76	21 „	0,74
27 „	0,78	63 „	0,76
24 „	0,77		
22 „	0,76		

Trotz einzelner Abweichungen, die auf die Inkonstanz des Nullpunkts des Thermoelements zurückzuführen sind, ist die durch das Thermoelement gemessene Intensität der durch den Kanalstrahlenstrom gemessenen proportional.

Es wurde daher im folgenden der Grad der Schwächung durch Messung des Kanalstrahlstroms bestimmt. Diese Bestimmung läßt sich leicht mit großer Genauigkeit ausführen.

6. Messung der Leuchtdauer von H_α

Um die nötigen Versuchsmessungen zu erhalten, aus denen der Schwärzungsabfall von H_α in Intensitätsabnahme umgerechnet werden kann, wurden zunächst möglichst stationäre Verhältnisse der Entladungsröhre abgewartet. Die Röhre wurde immer mit 10000 Volt Spannung betrieben. Wenn der Strom von 3 MA. zwei Stunden lang durch die Röhre gegangen war, war die Entladung in den meisten Fällen so konstant geworden, wie es die laufende 60plattige Influenzmaschine zuließ. Nun wurde bei offenem Kanalstrahlenspalt die Intensität der Kanalstrahlen durch den Auffängerstrom gemessen und

dauernd kontrolliert. Eine Stunde lang fiel dann das von dem Kanalstrahl ausgesandte Licht von H_ε auf die photographische Platte. Dann wurde die Platte etwas verschoben und durch Vorschieben der Zunge die Intensität des Kanalstrahls im Verhältnis 1 : 1,5 geschwächt. Sobald sich wieder stationäre Verhältnisse eingestellt hatten, wurde die Platte wieder etwas verschoben und wieder eine Stunde belichtet. Die Konstanz des Kanalstrahls wurde durch den Strom kontrolliert. Auf diese Weise wurden sechs Aufnahmen mit je einer Stunde Belichtung auf die Platte gebracht. Die Intensität jeder folgenden betrug 1/1,5 der vorhergehenden, so daß in der letzten die Intensität 13,2 Proz. der ersten betrug.

Bei dieser Methode stellte sich der Übelstand heraus, daß beim Auftreffen der Kanalstrahlen auf die Zunge die an der Vorderfläche streifend auffallenden Lichtstrahlen der Serie, die aus dem Entladungsrohr kommen, eine starke diffuse Reflexion erfuhren selbst dann, als das Ende der Zunge aus ganz dünnem Kupferblech hergestellt war. Daß diese Strahlung nur diffus reflektiert war, ging aus dem Auftreten der Dopplerverschiebung einwandfrei hervor. Immerhin hatte diese während fünf Stunden reflektierte Strahlung eine merkliche Schleierbildung zur Folge. Es hat sich zwar gezeigt, daß der Schleier, wie ja auch in der bloßen Verwendung der Platte als Indikator selbstverständlich ist, für das Ergebnis ohne Einfluß ist, aber zur Photometrierung sind doch die schleierlosen Platten die geeigneteren. Deshalb wurde der obere Teil des Kanalstrahls bis unmittelbar hinter der Zunge abgeblendet. Hierdurch ging allerdings der erste, hellste Teil des Strahls verloren. Indessen war es, wenn man die Störungen, die am allerersten Teil des Strahls in der Nähe des Austrittsspalts auftreten, sicher vermeiden will, ohnehin geboten, auf die allererste Strecke zu verzichten.

Fig. 5, Taf. I zeigt eine Aufnahme, bei der man bei den ersten beiden Aufnahmen die Abblendung sieht. Dann war durch einen Zufall die Blende heruntergefallen und man sieht bei den vier weiteren Aufnahmen den ganzen Strahl einschließlich der Reflexionen an der Zunge. Photometriert man die Strahlbilder senkrecht zur Strahlrichtung durch alle sechs Aufnahmen, so erhält man fünf Schwärzungspunkte mit be-

kanntem Intensitätsverhältnis. Da man dies Verfahren an verschiedenen Stellen des Strahls ausführen kann, so gewinnt man mit Leichtigkeit die nötige Zahl von Schwärzungspunkten in Abhängigkeit von der Intensität. Für die Messung des Intensitätsabfalls kann man sich dann aus den Aufnahmen die geeignetsten aussuchen. Für die Intensitätsvergleichung ist es ganz unbedenklich, beliebig weit in die Teile des Strahls zu gehen, wo bereits das Leuchten der Gasreste mitwirkt, weil

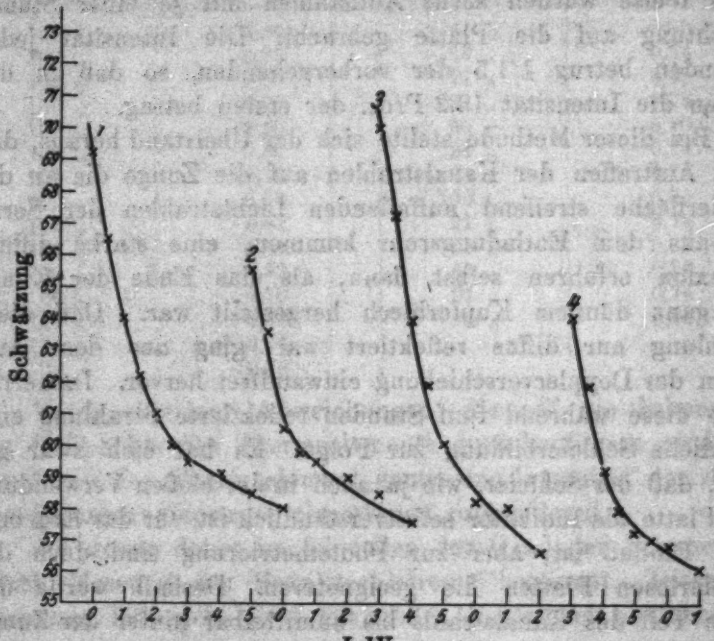


Fig 6

auch dieses der Intensität des Kanalstrahls proportional ist. Bei der Messung der Leuchtdauer muß man natürlich in dem Teil des Strahls bleiben, wo das Leuchten der Gasreste noch nicht in Betracht kommt.

Die Schwärzungskurven des abklingenden Strahls wurden nun zunächst in der gewöhnlichen Weise mit dem Hartmannschen Mikrophotometer ausgemessen und zwar in Abständen von 0,5 mm; unter Umständen wurden noch Punkte eingeschaltet.

Bei Fig. 5, Taf. I waren z. B. vier Aufnahmen brauchbar, weil bei drei und vier (vgl. S. 11) durch Fortfall der

oberen Blende näher bis an die Zunge gemessen werden konnte. Die Schwärzungskurven sieht man (Fig. 6).

In derselben Weise wurden die Vergleichskurven durch Messung der Schwärzung in Punkten gleichen Abstands vom Strahlende für die sechs verschiedenen Aufnahmen festgestellt (Fig. 7). Die Ordinaten sind die Schwärzungen, die

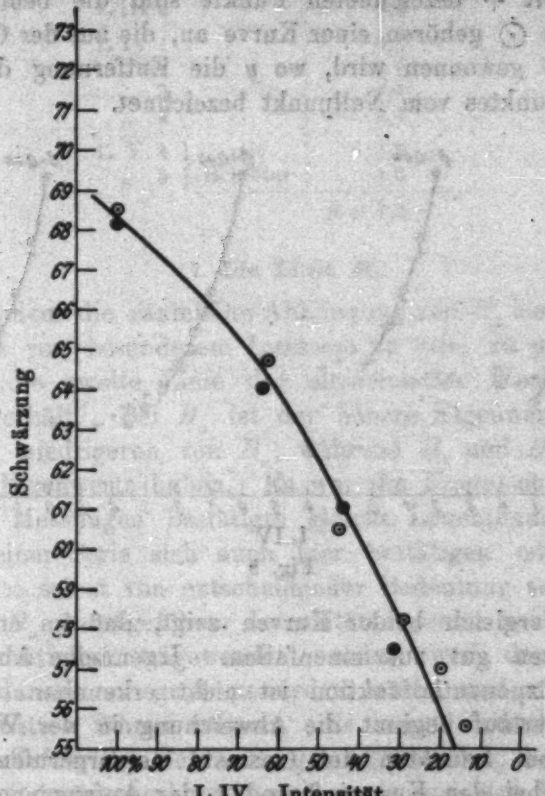
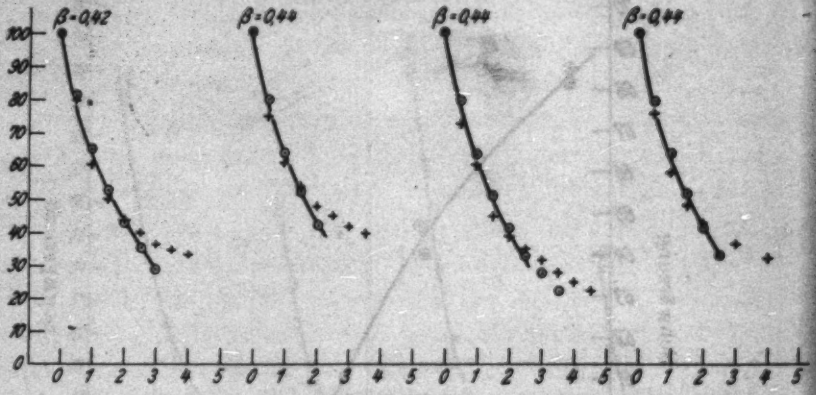


Fig. 7

Abszissen die Intensitäten in Prozenten der größten Lichtstärke. Diese wurden aus den am Kanalstrahlstrom gemessenen Schwächungen der Kanalstrahlintensität gemessen. Mit Hilfe dieser Kurve konnten die Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet werden. Der Intensitätsabfall konnte nun aus dem Abfall der Schwärzungen unmittelbar entnommen werden.

Fig. 8 zeigt die Intensitätskurven. Ordinaten sind die Intensitäten, Abszissen die Entfernungen des Strahls vom Austrittsspalt in Millimetern. Als Nullpunkt ist ein ungefähr 2 mm vom Austrittsspalt der Kanalstrahlen liegender Punkt angenommen für Kurve 1 und 2, während bei 2 und 3 der Nullpunkt um 1 mm näher an den Spalt gerückt ist.

Die mit + bezeichneten Punkte sind die beobachteten. Die Punkte ⊙ gehören einer Kurve an, die aus der Gleichung $J = J_0 e^{-\beta y}$ gewonnen wird, wo y die Entfernung des beobachteten Punktes vom Nullpunkt bezeichnet.



L IV

Fig. 8

Der Vergleich beider Kurven zeigt, daß im ersten Teil beide Kurven gut zusammenfallen. Irgendeine Abweichung von der Exponentialfunktion ist nicht erkennbar. Erst im weiteren Verlauf beginnt die Abweichung in der Weise, wie sie von dem Leuchten der Gasreste hervorgerufen werden muß. Da bei den Kurven 3 und 4 der Anfangspunkt näher am Ausstrittsspalt liegt, wo die Intensität noch verhältnismäßig größer ist, so beginnt hier die Abweichung erst in größerer Entfernung.

Die Ergebnisse der Aufnahmen auf fünf verschiedenen Platten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Jedesmal wurde die Konstante β gewählt, bei der sich $e^{-\beta y}$ im ersten Teil der Kurve den Beobachtungen am besten anpaßt. Um zum absoluten Maßsystem überzugehen, ist hier die Entfernung in Zentimetern gerechnet, β also mit 10 multipliziert.

Tabelle 2

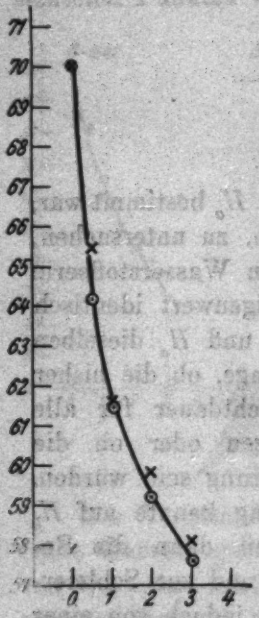
Platte		β
L I		4,3
L II 1		4,0
„ 2		4,4
L III 2		4,2
L IV 1		4,2
„ 2		4,4
„ 3		4,4
„ 4		4,4
L V 4	mit Schleier	4,2
„ 5		4,6
		$\beta = 4{,}3$

7. Die Linie H_b

Nachdem die räumliche Abklingung von H_a bestimmt war, schien es von besonderem Interesse zu sein, zu untersuchen, ob sich die zweite Linie der ultravioletten Wasserstoffserie anders verhält. Bei H_a ist der höhere Eigenwert identisch mit dem niedrigeren von H_a, während H_b und H_a dieselben höheren Eigenwerte haben. Es war die Frage, ob die bisher bei allen Messungen bestätigte gleiche Leuchtdauer für alle Glieder einer Serie sich auch hier bestätigen oder ob die Eigenwerte selbst von entscheidender Bedeutung sein würden. Die von H_a durchgeführte Intensitätsmessung konnte auf H_b nicht unmittelbar angewendet werden, weil dann die Belichtungsdauern zu groß geworden wären und zur Schleierbildung hätten führen müssen. Es konnte jedoch von einer früheren Erfahrung Gebrauch gemacht werden, daß der Verlauf der Schwärzungskurven nur wenig von der Wellenlänge abhängt, auch im sichtbaren Gebiet, wo die Empfindlichkeit der photographischen Platte sich stark mit der Wellenlänge ändert.

Ein unmittelbarer Vergleich der Schwärzungskurven von H_a und H_b war wegen des großen Intensitätsunterschiedes nicht möglich. Es wurden daher auf derselben Platte zwei Aufnahmen gemacht. Eine sechsstündige oder vierstündige bei ungeschwächtem Kanalstrahl, auf der H_b gerade die richtige Schwärzungskurve gibt, während H_a weit überbelichtet ist.

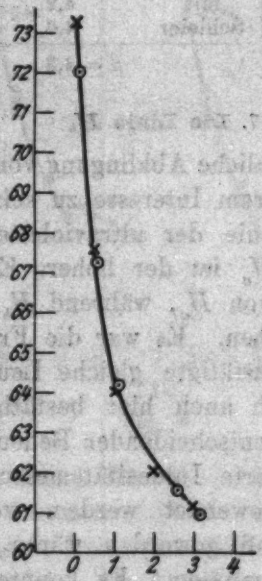
Dann wurde der Kanalstrahl auf $^1/_{10}$ geschwächt, so daß nun die Stärke von H_a gerade richtig war. Fig. 9, Taf. I zeigt eine solche Aufnahme, (Fig. 10a, b, c) die Schwärzungskurven des geschwächten H_a und H_b. Man sieht, daß sie vollkommen zusammenfallen. H_b hat also dieselbe Leuchtdauer wie H_a.



L VII

Belichtungszeit 6 Std.
geschwächt 1:10 H_a ×
H_b ⊙

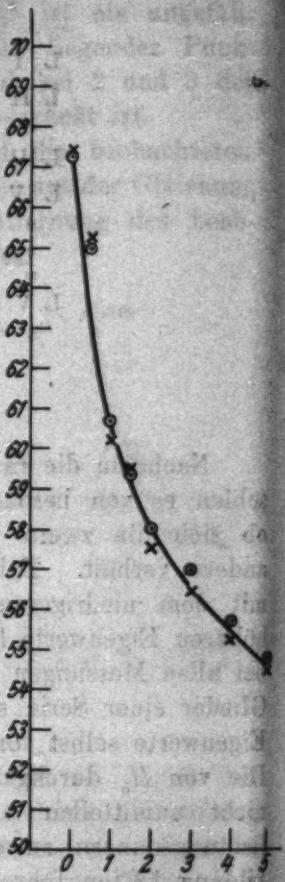
Fig. 10a



L X

geschwächt 1:11 H_a ×
H_b ⊙

Fig. 10b



L IX

Belichtungszeit 4 Std.
geschwächt 1:10 H_a ×
H_b ⊙

Fig. 10c

8. Die Dopplerverschiebung

Um aus der räumlichen Abklingungskonstanten β die Leuchtdauer zu erhalten, bedarf es der Kenntnis der Geschwindigkeiten der leuchtenden Atome. Es ist $2\alpha = \beta v$, wenn die Intensität des leuchtenden Atoms nach der Formel $e^{-2\alpha t}$ abklingt.

Es wäre leicht gewesen, die Geschwindigkeit v aus der Dopplerverschiebung der Linien der Balmerserie zu erhalten. Es war aber nicht sicher, ob die Intensitätsverteilung auf die Geschwindigkeiten bei der ultravioletten Wasserstoffserie dieselbe ist wie bei der Balmerserie. Es schien deshalb erforderlich zu sein, die Dopplerverschiebungen bei der ersteren unmittelbar festzustellen. Die Beobachtung der Dopplerverschiebung bot einige Schwierigkeiten, weil die Erzeugung von Kanalstrahlen, die in der Richtung auf das Gitter des Spektrographen zu verliefen, die schlimmste Schleierbildung auf der photographischen Platte hervorrief. Es wurde deshalb zu der bisher gebrauchten Anordnung zurückgekehrt und das Licht der Kanalstrahlen durch eine unter 45° geneigte Kupferplatte nach dem Gitter zu reflektiert. Unmittelbar vor diese Platte wurde ein Spektrometerspalt gestellt, dessen Weite nur 0,01 mm betrug.

Hiermit wurde die Dopplerverschiebung erhalten, wobei es allerdings schwierig war, den gewöhnlich zwischen der von ruhenden Atomen ausgesandten Linie und den verschobenen auftretenden im Zwischenraum zu erhalten. Dieser wurde bei geeigneter kürzerer Belichtungszeit beobachtbar, während bei längerer die verschobene Linie bis unmittelbar an die unverschobene herangeht. (Fig. 11, Taf. I). Die ultraviolette Wasserstoffserie wird also auch von langsameren Atomen ausgesandt.

Die Ausmessung der verschiedenen Platten ergab folgende Werte für den mittleren Teil der verschobenen Linie.

Tabelle 3

Platte	Dopplerverschiebung
LD_1	0,089 mm
LD_2	0,080 „
LD_3	0,077 „
LD_3	0,090 „
LD_3	0,080 „
LD_3	0,085 „
LD_4	0,095 „
	$\delta\lambda = 0{,}085$ mm

Für die Linie H_α ergibt sich demnach

$$v = \frac{\delta\lambda}{\lambda} c = \frac{16{,}4 \cdot 0{,}085}{1216} 3 \cdot 10^{10} = 3{,}44 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}.$$

Für die Abklingungskonstante von H_α und H_β ergibt sich

$$2\alpha = \beta v = 4{,}3 \cdot 3{,}44 \cdot 10^7 = 14{,}8 \cdot 10^7,$$

also nahe dreimal so groß wie bei der Balmerserie. Nach den Versuchen von F. Slack[1]) ergibt sich mit Hilfe von Zeitmessungen mit elektrischen Schwingungen bei Erregung der Linie H_α durch Elektronen von 10,2 Volt

$$2\alpha = 8{,}3 \cdot 10^7.$$

Da die Wellenlänge von H_α 5,4 mal größer ist als die von H_β, so müßte nach der klassischen Elektronentheorie 2α für H_α 29,4 mal größer sein. Die Abweichung des wirklich beobachteten Wertes vom klassischen ist hier wegen des großen Unterschiedes der Wellenlänge besonders auffallend.

Die Durchführung dieser Untersuchung war besonders dadurch erschwert, daß der Vakuumspektrograph absolut dicht sein muß, weil man sonst die für Abklingungsversuche notwendigen niedrigen Drucke nicht erhält. Lyman selbst gibt an, daß sein Spektrograph immer kleine Undichtigkeiten gehabt hätte. Sie zu vermeiden, ist bei den großen Metallstücken des Spektrographen in der Tat nur durch besondere Sorgfalt möglich, die Herr Werkmeister Knöllinger mit großer Ausdauer und Umsicht angewandt hat, wofür ich ihm hiermit besonders danke.

München, Physikal. Inst. der Universität, Februar 1927.

---

1) F. Slack, Phys. Rev. (1) 28. S. 1. 1926.

(Eingegangen 14. Februar 1927)

2. *Über Einwirkungen auf Schumannplatten im Vakuumspektrographen bei der Beobachtung von Kanalstrahlen;* *von W. Wien*

In der vorhergehenden Abhandlung sind Versuche mitgeteilt, die zur Messung der Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie angestellt waren. Hierbei gingen Kanalstrahlen durch einen engen Spalt in den Vakuumspektrographen hinein, in welchem bei den Messungen ein Druck von ungefähr 0,001 mm Quecksilber aufrecht erhalten wurde. Es ist dort auch schon auf Störungen hingewiesen, die bei den Beobachtungen unter gewissen Umständen auftraten und eine starke Schleierwirkung auf der photographischen Platte hervorriefen, die sich häufig bis zur Schwärzung der ganzen Schumannplatte steigerten. Da sich gezeigt hatte, daß die ultraviolette Wasserstoffserie selbst an Metallflächen eine starke diffuse Reflexion erleidet, so bestand die Möglichkeit, daß die Schwärzung der Schumannplatten durch Zerstreuung dieser Serie an den Gasresten und Metallflächen hervorgerufen werden könnte. Um dies näher zu untersuchen, wurde die Anordnung in der Weise abgeändert, daß an Stelle des engen Spalts ein Kanal von 1 mm Durchmesser, aber größerer Länge trat, wobei der Druck im Beobachtungsraum 0,0015 mm Hg betrug, wenn die Pumpe am Spektrographen arbeitete und in der Entladungsröhre eine Spannung von 10 000 Volt erzeugt wurde. Um jedoch zunächst jede Wirkung der Kanalstrahlen auszuschließen, wurde die Kathode zur Anode gemacht und die Entladung mit 800 Volt betrieben. Der Druck im Spektrographen betrug dann 0,03 mm Hg. Das Licht der positiven Säule drang in den Spektrographen und wurde von einer unter 45° aufgestellten Kupferplatte zum Gitter reflektiert. Nach zweistündiger Belichtung erschien auf der Platte sehr kräftig die ultraviolette Wasserstoffserie und Linien des Viel-

linienspektrums, alle unscharf, weil der Kanalstrahl nicht mehr aus einem Spalt austrat. Aber keine Spur irgendeiner Schleierbildung war trotz des verhältnismäßig hohen Druckes und der hohen Intensität der Linien zu bemerken. Dieser Versuch zeigt, daß nicht die Streuung der ultravioletten Wasserstoffserie an den Wasserstoffmolekülen Ursache der Schleierbildung sein kann. Wird dagegen die Röhre in der gewöhnlichen Weise mit 10000 Volt betrieben, so daß Kanalstrahlen in den Vakuumspektrographen gelangen, so wird trotz des niedrigeren Druckes die Platte in $^1/_4$ Stunde Belichtung vollkommen schwarz. Es entstand nun die Frage, ob diese Strahlen mit denen identisch sind, die von J. J. Thomson[1]) beobachtet wurden. Es mußten deshalb die Eigenschaften dieser Strahlen näher untersucht werden. Wenn es sich um eine Strahlung handelt, die von geladenen Kanalstrahlen an der Stelle erregt werden, wo sie auf das Metall auftreffen, so muß es jedenfalls eine erheblich weichere Strahlung als die Röntgenstrahlen sein. Die außerordentlich starke Streuung an Wasserstoff von geringem Druck läßt es zweifelhaft erscheinen, ob irgendeine Wellenstrahlung zwischen dem Schumanngebiet und den Röntgenstrahlen diese Wirkung haben kann.

Um zu sehen, ob das Gitter irgendein Spektrum von kürzerer Wellenlänge zeigt, wurde in die Öffnung des Schutzzylinders, der die Kupferplatte umgab, an der die Strahlung entstehen sollte, ein enger, optischer Spalt gesetzt. Bei einem Druck von 0,0015 mm Hg hörte dann die Schleierbildung, auch bei mehrstündiger Belichtung, auf. Das Gitter wurde so gedreht, daß auf der Platte das von ungebeugtem Licht herrührende Bild des Spalts entstand, daß aber auch die Beugungsbilder von Wellenlängen, die kürzer sind als die Wasserstoffserie, hätten beobachtet werden können. Zwischen der ultravioletten Wasserstoffserie und dem ungebeugten Bilde zeigte sich keinerlei Spektrum. Das ungebeugte Bild war zwar verbreitert, durch kurze Belichtungszeiten konnte aber nachgewiesen werden, daß es sich nur um eine Wirkung starker Überbelichtung handelt. Um nun die Eigenschaften dieser vermeintlichen Strahlung näher zu untersuchen, wurden noch folgende Versuche angestellt.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 28. S. 620. 1914.

An Stelle des benutzten optischen Spalts, durch den die Strahlung zum Gitter gehen konnte, wurde ein geschlossenes Messingrohr von 2,5 cm Weite angesetzt. Seitwärts war ein Loch von 1 cm Durchmesser eingebohrt. Die Schumannplatte wurde nun in einem Abstand von wenigen Millimetern vor die Öffnung gebracht. Der Druck im Spektrographen betrug 0,01 mm. Nach einstündiger Belichtung hatte die ganze Platte einen starken Schleier, doch war die Stelle in der Nähe der Öffnung an der stärkeren Schwärzung erkennbar. Eine scharfe Begrenzung war aber nicht zu sehen, so daß also auch hier eine sehr starke Zerstreuung der Strahlen zu bemerken war. Um zu sehen, ob etwa Sekundärelektronen die Wirkung hervorrufen könnten, wurde an die Kupferplatte, auf die die Kanalstrahlen fielen, eine Spannung von + 100 Volt gelegt. Es war keine Änderung zu bemerken.

Dann wurde die Schumannplatte parallel der Achse des Spektrographen seitwärts so aufgestellt, daß sie durch Strahlen auf geradlinigem Wege von der Kupferplatte aus nicht erreicht werden konnte.

Eine Messingplatte wurde so angebracht, daß vom Kupferblech ausgehende Strahlung nach der Schumannplatte reflektiert werden konnte. Bei einem Druck von 0,0015 mm Hg wurde die Platte vollkommen schwarz nach einstündiger Belichtung, gleichgültig, ob die Messingplatte oder die auffangende Kupferplatte vorhanden war.

Versuche mit verschiedenen Gasen zeigten, daß die Schleierwirkung außer bei Wasserstoff sehr stark bei Sauerstoffkanalstrahlen war. Auch hier war die Wirkung bei höherem Druck größer als bei niedrigem.

Dagegen war die Schleierwirkung bei Stickstoff viel geringer, so daß hier bei einem Druck von 0,01 mm Hg drei Stunden ohne stärkere Schleierwirkung belichtet werden konnte.

Ein Einfluß eines abblendenden Feldes, das die geladenen Kanalstrahlen zur Seite biegt, konnte nicht beobachtet werden. Es ist daher nicht aufgeklärt, in welcher Beziehung die beobachtete Wirkung von der durch J. J. Thomson festgestellten steht.

Obwohl aus den beschriebenen Versuchen ein endgültiges

Urteil nicht gezogen werden kann, scheint es mir wenig wahrscheinlich zu sein, daß die überaus starke Schleierwirkung auf die Schumannplatte auf einer kurzwelligen, von den Kanalstrahlen erregten Strahlung beruht. Gewöhnliche photographische Platten zeigen die Wirkung nicht. Ich möchte zunächst eine einfache Erklärung darin suchen, daß es sich um eine chemische Wirkung, vielleicht von atomarem Wasserstoff oder Sauerstoff auf das Silberchlorid der Schumannplatte handelt, die von der Gelatineschicht der gewöhnlichen Platte abgehalten wird. Wenn es sich um eine Strahlung handeln würde, die von Kanalstrahlen erregt wird, dann ist, abgesehen von dem übrigen Verhalten, nicht einzusehen, weshalb Stickstoff sich vollkommen anders verhält wie Sauerstoff und Wasserstoff.

Ob es wirklich die chemische Wirkung von atomarem Wasserstoff und Sauerstoff ist, welche die Schleierwirkung hervorruft, kann natürlich nicht mit Sicherheit behauptet werden. Eine Erklärung findet die Abhängigkeit der Wirkung vom Druck. Bei einem Druck von 0,001 wird die freie Weglänge bereits mit den Abmessungen des Spektrographen vergleichbar und die Atome treffen die Wandungen ohne erhebliche Diffusion durch die Zusammenstöße. Hierbei bilden sie sich bekanntlich leicht zu Molekülen zurück. Bei höheren Drucken wächst die Zahl der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen und die Diffusion im Gase selbst vergrößert die Lebensdauer der Atome, so daß sie als solche zur Schumannplatte gelangen können.

München, Physikal. Institut der Universität, März 1927.

(Eingegangen 2. März 1927)

3. *Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen (mit eingehender Kritik der Literatur); von Heinrich Schilling*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg[1])

1. Die Größe und Beschaffenheit selbst der gewöhnlichen Elektrizitäts(El)-Träger in reiner Luft wird noch immer zuweilen als fraglich hingestellt. Es soll daher hier über eine gründliche neue experimentelle *Untersuchung* der anscheinend noch vorliegenden Fragen berichtet werden, betreffend Reinheit des Gases, Meßmethoden der Wanderungsgeschwindigkeit (Wg.) und Berechnungsweise der Trägergrößen, wobei alles bereits genügend Gesicherte berücksichtigt wird. Wie zum ersten Male Hr. Lenard[2]) im Jahre 1903 gezeigt hat, ist Abspaltung eines negativen Elementarquants von einem neutralen Gasmolekül als erster Schritt zur Leitfähigkeitserzeugung in Gasen anzunehmen. Demnach müßten zum mindesten im Augenblicke ihrer Bildung positive und negative Träger monomolekulare Größe besitzen. Berechnet man aber mit Hilfe der von Hrn. Lenard in ihren Grundzügen schon in sehr frühen Jahren angegebenen gaskinetischen Wanderungsformel und allen noch hinzugefügten, sehr weitgehenden Verfeinerungen[3]) aus den experimentell gefundenen Wg. in gereinigten Gasen den zugehörigen Trägerradius, so gelangt man immer zu Werten, die beträchtlich größer sind als der Durchmesser eines einzelnen Gasmoleküls.[4]) Dabei handelt es sich nicht um Anlagerung der

1) Gekürzte Diss. d. Math. Naturw. Fakult., vorgel. am 30. Nov. 1926.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12.** S. 475. 1903.

3) P. Lenard, a. a. O. **3.** S. 298. 1900; **40.** S. 393. 1913; **41.** S. 53. 1913; **60.** S. 329. 1919; **61.** S. 665. 1920.

4) Über die von Hrn. Altberg (Ann. d. Phys. **37.** S. 853. 1912) scheinbar beobachteten sehr großen Wg. vgl. die Bemerkung bei Lenard (Ann. d. Phys. **41.** S. 53. 1913). — Nach Abschluß des experimentellen Teils und während der Abfassung der vorliegenden Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Hrn. Busse (Ann. d. Phys. **81.** S. 587. 1926), in der dieser ebenfalls monomolekulare Träger in Luft glaubt nachgewiesen zu haben. Näheres hierzu vgl. unter 19.

Träger an feste oder flüssige Partikel im Gas, denn diese kann man ausschließen[1]), und dies soll im vorliegenden auch stets berücksichtigt werden. Vielmehr liegt nur *die Frage der Bildung der gewöhnlichen El-Träger* aus Gas- oder etwa Dampfmolekülen ohne Mitwirkung flüssiger oder fester Kerne vor. Es lag nahe anzunehmen, daß auch die gewöhnlichen El-Träger durch Anlagerung fremder Dämpfe entstanden sind, die von den Glasoberflächen herrührend in den untersuchten Gasen stets spurenweise vorhanden sein mußten. Vor allem kam Wasserdampf in Betracht, von dem man seit den Untersuchungen Bunsens[2]) weiß, in wie großen Mengen und wie hartnäckig er von Glasoberflächen festgehalten und zeitweilig abgegeben wird.

2. *Vorliegende Arbeit untersucht daher die Wg. in Gasen unter fortschreitend reineren Bedingungen* (20—39) und zwar unter äußerster Ausnützung aller vorhandenen Möglichkeiten. Außerdem war nötig, die *Meßmethoden der Wg.* schärfer zu prüfen, als es bisher geschehen war (3—20), teilweise auch sie zu verfeinern, da es auf zuverlässige Kenntnis der absoluten Größe der Wg. ankam. Auch mußte die vorhandene außerordentlich umfangreiche und teilweise stark widerspruchsvolle *Literatur* einer eingehenden Kritik unterzogen werden (43—51). Endlich ergab sich dabei auch eine Gelegenheit, auf die Frage der Wirkung von *Fernkräften zwischen Träger und Gasmolekül* einzugehen, die allein noch für die Berechnung von Trägergrößen aus Wg. offen schien (52—54).

I. Über die Methoden zur Bestimmung der Wg.

Die Methoden zur Bestimmung der Wg. zerfallen in drei voneinander deutlich getrennte Gruppen, von denen die Methoden des Netz- und Zylinderkondensators wieder unter einem Gesichtspunkte vereinigt werden können, insofern bei diesen beiden Methoden aus der Übereinanderlagerung der Beweglichkeit mit einer bekannten Gasströmung auf die Wg. geschlossen wird, während man bei der Wechselstrommethode die Wg. unmittelbar aus Weg- und Zeitbestimmung ermittelt.

1) Vgl. über die Bildung und Untersuchung dieser besonders großen El-Träger: P. Lenard u. C. Ramsauer, Wirkungen ultravioletten Lichtes auf Gase, Teil III, 1910. Verlag Winter, Heidelberg; A. Becker, Ann. d. Phys. **36.** S. 209. 1911.

2) R. Bunsen, Wied. Ann. **20.** S. 545. 1883; **22.** S. 145. 1884; **24.** S. 321. 1885.

A. Netzkondensatormethode

3. Die *Methode des Netzkondensators* wurde, nachdem sie von Zeleny[1]) zur Bestimmung des Verhältnisses der Wg. der Träger beiderlei Zeichens benutzt worden war, zum ersten Male von Hrn. Lenard[2]) zur Bestimmung des Absolutwertes der Wg. der positiven und negativen Träger angewandt und erfuhr später durch Hrn. Altberg[3]) eine noch feinere Durchbildung.

4. Der *Grundgedanke dieser Methode* besteht darin, die Träger, die sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in einer bestimmten Richtung bewegen mögen, gegen einen Gasstrom von bekannter Geschwindigkeit anlaufen zu lassen. Ist die Geschwindigkeit des Gasstroms gleich der entgegengesetzt gerichteten der Träger, dann wandern diese nicht von der Stelle (was elektrisch leicht erkannt werden kann) und es bedarf nur noch der Bestimmung der maßgebenden Geschwindigkeit des Gasstroms, um unmittelbar den Absolutwert der Wg. zu erhalten. Aus leicht ersichtlichem Grunde ist diese Methode besonders geeignet zur Untersuchung kleinster Träger in einem vorliegenden Trägergemisch.

5. Eine einwandfreie *Durchführung* ihres Grundgedankens ist jedoch bei dieser Methode nicht leicht. Die Schwierigkeiten liegen vor allem in der richtigen Bestimmung der für die Wg. maßgebenden Strömungsgeschwindigkeit. Hinzu kommt noch, daß am Halter der Netze leicht Wirbelbildung eintreten kann, was gern zu Täuschungen Anlaß gibt. Da die von den seitherigen Beobachtern auf diesem Wege gefundenen Wg. im Vergleich zu den nach anderen Methoden erhaltenen Werten auffallend hoch sind, so mußte etwas näher auf die Einzelvorgänge im Kondensator eingegangen werden. Nach besonderer Untersuchung erwies sich folgende Anordnung als vollkommen einwandfrei (Fig. 1). — Das Gas strömt bei C in den Kondensator. Etwa bei D befinden sich zur sicheren Vermeidung jeglicher Wirbelbildung einige feindrahtige Netze. A ist das zum Elektrometer geleitete Auffangenetz. Die als Schutzring dienende Platte P und mit ihr der gesamte linke Teil des Kondensators lag an Erde, während die Gegenplatte,

1) J. Zeleny, Phil. Mag. 46. S. 120. 1898; Phil. Trans. A. 195. 1900.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 298. 1900.
3) W. Altberg, Ann. d. Phys. 37. S. 853. 1912.

die durch einen Ring aus Vulkanfiber von ihr isoliert war, zusammen mit dem ganzen rechten Teil des Kondensators auf Spannung gebracht wurde. Die Dicke des Isolationsringes und damit die Entfernung der beiden Netze $A\,B$ betrug 1,8 cm. Als Strahlenquelle diente ein Poloniumpräparat, das von dem in der Rohrachse hinter dem Meßfeld angebrachten Messingstab S gehalten wurde. Die strahlende Schicht befand sich bei E derart, daß die α-Strahlen in einem engen Kanal in Richtung $B\,A$ austreten konnten. Das Ende ihrer Reichweite lag zwi-

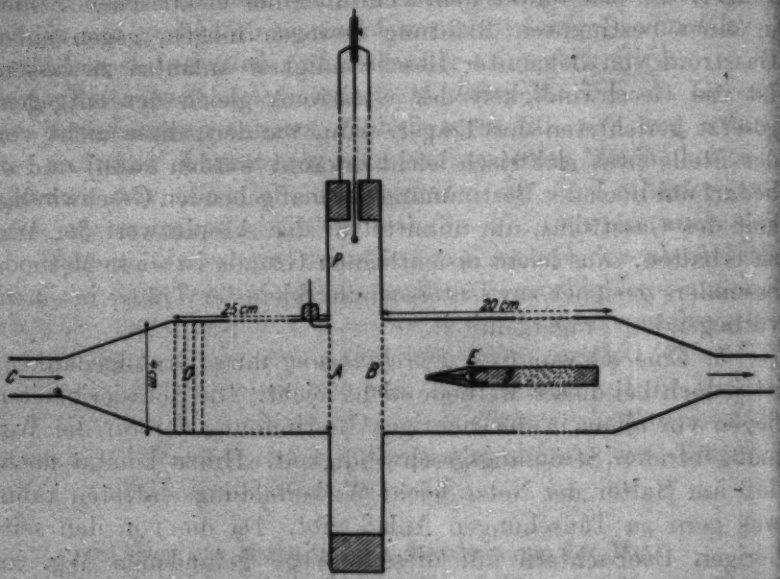


Fig. 1

schen $A\,B$. Die mit Hilfe dieser Anordnung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten v erhaltenen Kurven haben die in Fig. 5 (S. 34) bezeichnete Gestalt. Aus dem Schnittpunkt V_0 dieser Kurven mit der Spannungsachse berechnet sich leicht die zugehörige Wg. w vermöge der Beziehung

$$w = \frac{v\,d}{V_0}, \tag{1}$$

wobei d den Netzabstand bedeutet. Die Vorteile unserer Anordnung liegen darin, daß die Träger sich nur in der Rohrachse finden zur Berechnung der Wg., also nur die Strömungsgeschwindigkeit in dieser in Betracht kommt. Gleichzeitig ist

der auf die Ausbildung der Strömungslinien stets störend einwirkende Halter des Auffangenetzes an die Rohrwandung gerückt.

6. Zur *Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit* war oben in den Isolationsring eine kleine runde Öffnung eingebohrt, durch die ein Aluminiumkügelchen ($2r = 0{,}291$ cm), das an einem dünnen Glasfaden von 90 cm Länge befestigt war, eingelassen und durch Verstellen der oberen Schraube an verschiedene Stellen des Rohrquerschnittes gebracht werden

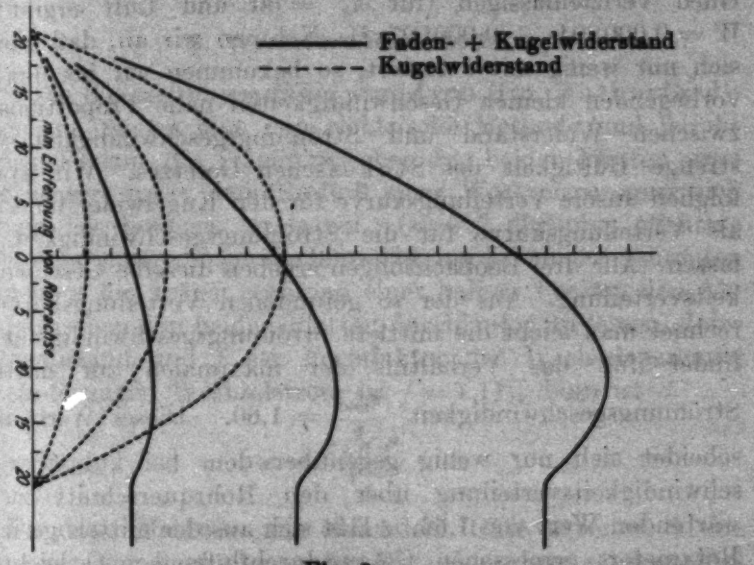


Fig. 2

konnte.[1]) Beobachtet wurde der Ausschlag des Kügelchens an verschiedenen Stellen der Rohrachse. Die so erhaltenen Ergebnisse finden sich für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten obenstehend wiedergegeben. Aus den direkt beobachteten Kurven wurde in bekannter Weise[2]) der Fadenwiderstand eliminiert und so die Widerstandsverteilung des Kügelchens über den Rohrquerschnitt erhalten.

Der einwandfreieste Weg zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit wäre gewesen, vermöge der Gleichung[3])

$$W = k_{\eta}\,\eta\,R\,v + \delta\,R^2\,v^2,$$

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 863. 1907.
2) S. S. Nehru, Diss. Heidelberg. Febr. 1911.
3) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 863. 1907.

wobei W den Kugelwiderstand, η die innere Reibung, δ die Dichte, R den Kugelradius und k_v einen Zahlenwert bedeutet, die Größe v unmittelbar zu berechnen. Dieser Weg war jedoch nicht gangbar, da die Größe k_v ebenfalls Funktion von v ist und gerade bei diesen kleinen Geschwindigkeiten stark mit v sich ändert, wie insbesondere Hr. Knodel[1]) feiner untersucht hatte.

Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen: in erster Annäherung kann man im vorliegenden Fall das quadratische Glied vernachlässigen (für $k_v = 30$ und Luft ergibt sich $W = 0{,}000804v + 0{,}000027v^2$). Nehmen wir an, daß auch k_v sich nur wenig mit v ändert, so bekommen wir bei den hier vorliegenden kleinen Geschwindigkeiten nahe Proportionalität zwischen Widerstand und Strömungsgeschwindigkeit, d. h. strenge Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes. Wir können folglich unsere Verteilungskurve für den Kugelwiderstand auch als Verteilungskurve für die Strömungsgeschwindigkeit auffassen. Alle drei Beobachtungen ergeben dieselbe Geschwindigkeitsverteilung. Aus der so gefundenen Verteilungskurve errechnet man leicht die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und findet für das Verhältnis der maximalen zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\frac{v_{max}}{\bar{v}} = 1{,}60$. Dieser Wert unterscheidet sich nur wenig gegenüber dem bei kubischer Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt zu erwartenden Wert von 1,66. $\bar{v}$ läßt sich aus der mittels geeichten Rotameters gemessenen Gesamtdurchflußmenge Q leicht berechnen und wir bekommen für die Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrachse unseres Netzkondensators

$$v_{max} = 1{,}60 \frac{Q}{R^2\pi}. \tag{1a}$$

7. Die *beobachtbare Wg.* zeigte sich *unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit*, wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1

$\bar{v}$ $\frac{cm}{sec}$	w_- $\frac{cm}{sec} : \frac{Volt}{cm}$	w_+ $\frac{cm}{sec} : \frac{Volt}{cm}$
1,40	2,12	1,54
2,78	2,02	1,51
4,16	2,03	1,55

1) A. Knodel, Ann. d. Phys. 80. S. 533. 1926.

Auch war die *Eindringtiefe der α-Strahlen* in den Zwischenraum *A B* sowie eine *Änderung des Durchmessers des Austrittskanals der α-Strahlen* von 1 auf 2 mm ohne Einfluß auf die Beobachtung. Die mit Hilfe dieser Anordnung erhaltenen Werte für die Wg. liegen, wie wir noch genauer sehen werden (14), viel tiefer, als die seitherigen Beobachter mit dieser Methode gefunden hatten. Offenbar haben Wirbelbildung und falsche Berücksichtigung der maßgebenden Strömungsgeschwindigkeit seither zu Täuschungen Anlaß gegeben.

B. Wechselstrommethode

8. Die *Wechselstrommethode* wurde von Hrn. Rutherford[1]) angegeben. Sie ist eine rein elektrische Methode und beruht auf dem Prinzip, die Träger zwischen den beiden Platten eines Kondensators unter dem Einfluß einer Wechselspannung sich hin und her bewegen zu lassen. Ist V_s^0 diejenige effektive Wechselspannung, die gerade hinreicht, um bei einer bestimmten Frequenz n die Träger während einer halben Periode den Abtand zwischen den beiden Platten durchlaufen zu lassen, d der Plattenabstand und f der Formfaktor der Wechselspannung (für sin-förmigen Wechselstrom ist $f = 1{,}11$), dann ist

$$w = \frac{2 f n d^2}{V_s^0} . \tag{2}$$

Da diese Methode mit ruhendem Gase arbeitet, kleine Gasmengen zur Bestimmung der Wg. also schon genügen, hat sie in der Folgezeit vielfache Anwendung erfahren. Ferner kommen bei ihr alle diejenigen Unbequemlichkeiten in Wegfall, die beim Arbeiten mit strömendem Gase stets vorhanden und, wie wir beim Netzkondensator schon gesehen haben, nur sehr schwer zu beseitigen bzw. richtig in Rechnung zu setzen sind. Da man zudem annehmen konnte, daß bei fortwährender Reinigung ein und desselben Gasvolumens leichter größere Reinheit zu erzielen sei, als bei strömendem Gase, so kam diese Methode auch für meine Reinheitsuntersuchungen an erster Stelle in Betracht. Es sei daher hier ausführlicher über *die dabei benutzte elektrische Anordnung* berichtet.

1) E. Rutherford, Proc. Cambr. Phil. Soc. 9. S. 401. 1898.

9. In einem Messingzylinder M von 5,5 cm Durchmesser befand sich eine isoliert aufgestellte Platte P (4,8 cm), die mit einem Elektrometer in Verbindung stand. Die obere Zylinderscheibe war in der Mitte mit einer 14 mm großen, durch ein Platinnetz bedeckten Öffnung versehen. Bei α befand sich gut abgeschirmt in einem besonderen Halter ein Poloniumpräparat. Je nach der Spannung, die man an die obere Platte A anlegte, konnten positive bzw. negative Träger durch die Maschen des Netzes in den Meßraum getrieben, und dort durch Anlegen von Wechselspannung an den Zylinder ihre Wg. bestimmt werden. Der Kraftlinienverlauf ist in dem durch die Größe der Öffnung bestimmten zylinderförmigen Raum des Meßfeldes genügend homogen. Die Messingteile waren in einer Glasröhre von später zu beschreibender Gestalt luftdicht eingeschlossen (vgl. unter 20).

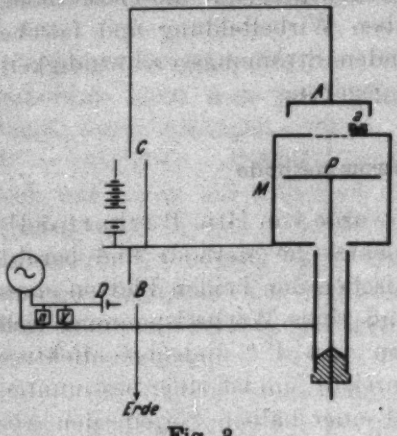


Fig. 3

Der *Weg zur Bestimmung der Wg.* war folgender: Zunächst wurde, während der Zylinder noch an Erde lag, das Elektrometer enterdet und dann bei ~-Spannung an den Zylinder und die mit ihm anfangs auf gleicher Spannung befindliche obere Platte A der Hilfskammer gelegt. Durch Umschalten bei C konnte für eine bestimmte Zeitdauer Spannungsdifferenz in der Trägererzeugungskammer hergestellt werden. Dann gelangten Träger in das Meßfeld und der beobachtete Ausschlag des Elektrometers wurde bei konstant gehaltener Frequenz als Funktion der angelegten Wechselspannung aufgetragen. Der Verlauf der Wechselspannung ließ, mit der Braunschen Röhre beobachtet, keine Abweichung von der sin-Form erkennen.

10. Die ersten *Beweglichkeitskurven* besaßen keinen scharfen Schnittpunkt mit der Spannungsachse, sondern näherten sich dieser, wie Fig. 4 zeigt, in Form einer *Schleife*. Es waren mehrere Gründe denkbar, die das Auftreten einer solchen Kurvenform hätten verursachen können. Doch zeigte sich bald, daß eine

geringe Spannung von einigen Volt (*D* in Fig. 3), die der Wechselspannung passend vorgeschaltet wurde, genügte, um die untere Kurvenkrümmung vollständig zum Verschwinden zu bringen. Es wurden daher bei allen Beobachtungen, je nachdem die positiven bzw. negativen Träger untersucht werden sollten, eine kleine negative bzw. positive Spannung von 2 Volt vorgeschaltet. Der *Einfluß dieser Vorspannung* war, wie die Rechnung lehrte und besondere Versuche bei verschieden hoher Vorspannung bestätigten (vgl. Fig. 4) leicht dadurch zu berück-

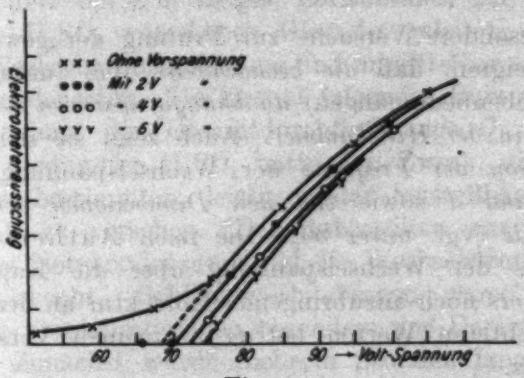


Fig. 4

sichtigen, daß man die bei Vorspannung erhaltene effektive Wechselspannung noch um die vorgeschaltete Spannung vermindern mußte, um zu der für die Berechnung der Wg. maßgebenden Wechselspannung zu gelangen.

11. Von größter Wichtigkeit war eine *nähere Untersuchung des Netzeinflusses* auf die beobachtbare Wg. Es zeigte sich, daß bei großer Drahtstärke es vollkommen unmöglich war, Träger in das Meßfeld zu bekommen. Sie wurden offenbar an den Maschen des Netzes vollständig abgefangen. Nahm man andererseits ein feindrahtiges Platinnetz, so machte sich der Durchgriff der Kraftlinien empfindlich bemerkbar, indem wieder ähnliche Schleifen in den Beweglichkeitskurven auftraten, wie im vorhergehenden beschrieben. Außerdem rückten mit zunehmender Spannung in der Hilfskammer die Schnittpunkte der Beweglichkeitskurven zu immer kleineren Werten, was leicht zu Täuschungen über die Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter hätte führen können. Aus mehreren Versuchen erwies sich am geeignetsten, zwei Platinnetze von 0,1 mm Draht-

stärke und 1 mm Maschenweite zu benutzen und sie kreuzweise übereinander zu legen. Wie besondere Versuche zeigten, griffen dann selbst bei 100 Volt Spannungsunterschied in der Hilfskammer kaum Kraftlinien zur Elektrometerplatte über und umgekehrt kamen auch keine Träger zur Elektrometerplatte, wenn das Feld in der Meßkammer Null war. Andererseits war das Netz doch noch weitmaschig genug, um Träger in genügender Menge durchzulassen, wenn sowohl in der Hilfskammer, wie in der Meßkammer Spannungsunterschied herrschte.

12. Besondere Versuche zur Prüfung der gewählten Anordnung zeigten, daß *die beobachtbare Wg.* (unter gewissen äußeren Nebenbedingungen) *unabhängig war von der Höhe der Spannung in der Hilfskammer.* Auch zeigt sie sich stets unabhängig *von der Frequenz* der Wechselspannung, *von dem Plattenabstand d* sowie *von den Dimensionen der benutzten Apparateteile* (vgl. unter 30). Die nach Rutherford wegen des Abfalls der Wechselspannung über die Kapazität des Elektrometers noch anzubringende Korrektur an den unmittelbar beobachteten Werten betrug in meinen Versuchen nur etwa 4 Proz.

13. Da bei der Methode des Netzkondensators einerseits und der Wechselstrommethode auf der anderen Seite Träger von ganz verschiedenen Stellen der Reichweite des α-Strahlenpräparats zur Messung gelangten, so war ein einwandfreier Vergleich der beiden Methoden unmöglich, ohne vorherige Untersuchung der Frage, ob *die von verschiedenen Stellen der Reichweite kommenden Träger* auch alle *dieselbe Wg. besitzen.* Diese Frage wurde mit Hilfe der Wechselstromanordnung näher untersucht, indem das Präparat einmal wie in Fig. 3 gezeichnet, von unten nach oben strahlte und ein andermal an der oberen Platte der Hilfskammer befestigt war und gegen die Meßkammer hin seine Strahlen aussandte. Die Größe der Hilfskammer betrug hierbei 4,5 cm. Im ersten Falle gelangten in der Hauptsache Träger vom Anfang der Reichweite und im zweiten Falle diejenigen vom Ende der Reichweite zur Messung. Die beobachtbare Wg. war in beiden Fällen dieselbe. Ein Unterschied der Träger von verschiedenen Stellen der Reichweite besteht also nicht.

C. Vergleich der mit Netzkondensator bzw. Wechselstromanordnung erhaltenen Absolutwerte der Wg.

14. Ein einwandfreier *Vergleich der Absolutwerte der nach beiden Methoden erhaltenen Wg.* ist wegen der gänzlichen Verschiedenheit der beiden Methoden nicht leicht. Um sicher zu sein, daß in beiden Fällen immer möglichst dieselbe Luft zur Untersuchung gelangte, wurde folgender Weg eingeschlagen: nachdem die von einer Wasserstrahlpumpe angesaugte Zimmerluft durch ein Asbestfilter von Staubteilchen gereinigt war, wurde sie über ein 2 m langes, horizontales, zur Hälfte mit verdünnter H_2SO_4 versehenes Glasrohr geleitet, durchsetzte dann die Wechselstromanordnung und unmittelbar anschließend den Netzkondensator. Ein hierauf folgendes Rotameter diente zur Bestimmung der Gesamtdurchflußmenge Q. Das lange Rohr mit verdünnter H_2SO_4 hatte den Zweck, die Luft mit einem ganz bestimmten, leicht wieder herstellbaren Wasserdampfgehalt zu versehen. Das Asbestfilter war frisch ausgeglüht, der Netzkondensator und die Wechselstromanordnung frisch ausgekocht. Schlauchverbindungen waren vermieden bzw. durch Staniolunterlagen besonders vor Dampfabgabe geschützt.[1]) Zunächst wurde mehrere Stunden lang durch die gesamte Anordnung bei gut gelüftetem Zimmer Luft hindurchgesaugt und dann nach Abstellen des Luftstroms mit der Wechselstromanordnung folgende Wg. beobachtet:

$$w_- = 1{,}83\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}, \qquad w_+ = 1{,}75\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Änderung des Trägeralters hatte keinen Einfluß auf die Größe der Wg.

Die anschließend mit dem Netzkondensator aufgenommenen Beobachtungen ergaben:

Tabelle 2

$v \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$w_- \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	$w_+ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
1,40	—	2,09
2,78	2,28	1,99
4,16	2,30	1,99

1) Es wurden somit alle Vorsichtsmaßregeln gegen Dämpfeverunreinigung ergriffen, die in den Versuchen der Herren Lenard u. Ramsauer (Wirkungen ultravioletten Lichtes auf Gase) sich bewährt hatten.

Man erkennt, daß *beide Methoden zu nahe denselben Werten für die Wg. führen.* Die mit dem Netzkondensator erhaltenen Wg. sind etwas größer als die nach der Wechselstrommethode erhaltenen Ergebnisse. In Anbetracht der vortrefflichen Übereinstimmung der unter verschiedensten Umständen mit der Wechselstrommethode erhaltenen Wg. und mit Rücksicht auf die großen Schwierigkeiten, die einer zutreffenden Bestimmung der recht kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, wie sie in den vorliegenden Untersuchungen benutzt werden mußten, ent-

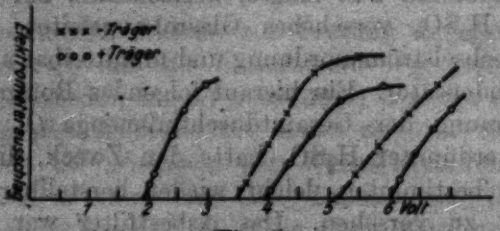


Fig. 5

gegenstehen, wird man richtig gehen, wenn man die mit der Wechselstromanordnung erhaltenen Absolutwerte als richtiger ansieht. Der Unterschied von etwa 20 Proz. in den nach beiden Methoden erhaltenen Wg. überschreitet kaum die Grenze der Unsicherheit in der richtigen Bestimmung der maßgebenden Strömungsgeschwindigkeit (Vernachlässigung des quadratischen Gliedes in der Widerstandsformel).

D. Zylinderkondensatormethode

15. Während beim Netzkondensator die Träger sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes parallel zum Gasstrom aber in entgegengesetzter Richtung bewegen, steht im Zylinderkondensator die Geschwindigkeitskomponente der elektrischen Kraft senkrecht auf der Gasströmung. Die Methode des Zylinderkondensators hat ihre beste Durchbildung in der von Hrn. Becker[1]) angegebenen Ausführung erhalten. Der in meinen Versuchen *zur Anwendung gekommene einfache Kondensator* hatte nebenstehende *Gestalt.* Die Träger wurden vor Eintritt in den Zylinder durch ein Poloniumpräparat erzeugt und durch Anlegen von positiver bzw. negativer Spannung zur

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **31.** S. 98. 1910; Ztschr. f. Instr.-K. **29.** S. 259. 1909.

Innenelektrode getrieben. Beobachtet wurde die Aufladung der Innenelektrode in ihrer Abhängigkeit von der außen angelegten Spannung. Die allmähliche Aufladung der Innenelektrode wurde berücksichtigt. Sind nur Träger von einheitlicher Wg. vorhanden, dann sollte man erwarten, daß die Kurven so lange geradlinig ansteigen, bis derjenige Träger, der bei Eintritt in den eigentlichen Meßraum am weitesten von der Innenelektrode

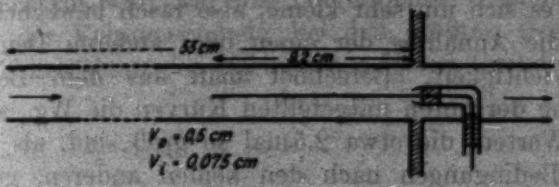


Fig. 6

entfernt ist, gerade am Ende der Innenelektrode noch zur Entladung kommt. Erhöht man die Spannung noch mehr, so wird die Kurve, da keine neuen Träger mehr hinzukommen, horizontal weiterlaufen. Bezeichnet V_0 die dem Knickpunkt entsprechende Spannung und Q die Gesamtdurchflußmenge, dann ist

$$w = \frac{Q}{2\pi l V_0} \operatorname{lgnat} \frac{r_a}{r_i}, \tag{3}$$

wobei l die Länge der Innenelektrode und r_a bzw. r_i den äußeren bzw. inneren Rohrradius darstellt.

16. Alle mit dem Zylinderkondensator aufgenommenen Kurven zeigen aber nicht diesen erwarteten Verlauf, sondern gehen *in mehr oder weniger starker Krümmung* allmählich in den horizontalen Teil über. Eine zutreffende Deutung dieses eigenartigen Kurvenverlaufs ist zur Erlangung einwandfreier Werte für die Wg. von großer Wichtigkeit. Man hat *bisher zwei Möglichkeiten für das Auftreten der Kurvenkrümmung* in Betracht gezogen.

1. Es könnte sein, daß Träger von *verschiedener Wg.* vorhanden sind. Dann würden wir aus dem ersten Abweichen der Kurve von dem geradlinigen Anstieg die Wg. der schnellsten Träger berechnen können.

2. Es kann aber auch sein, daß die vorliegenden Trägergrößen einheitlich sind, und die Kurvenkrümmung nur durch *Diffusion und Rekombination der Träger* während ihres Verweilens im Zylinderkondensator bedingt ist. In diesem Falle

würden wir aus dem Schnittpunkt der an die beiden Kurvenäste gelegten Tangenten die wahre Wg. der vorliegenden Träger bekommen.

Während bei den großen, langsam wandernden Trägern der Wasserfall- bzw. Quecksilberfallelektrizität eine Entscheidung dieser Frage in dem einen oder anderen Sinne keine so ausschlaggebende Bedeutung besitzt, ist im vorliegenden Falle, wo es sich um sehr kleine, also rasch bewegliche Träger handelt, die Annahme der einen oder anderen Deutung von großer Wichtigkeit. Berechnet man aus dem Beginn der Krümmung der unten mitgeteilten Kurven die Wg., so gelangt man zu Werten, die etwa 2,5mal so groß sind, als die unter gleichen Bedingungen nach den beiden anderen, gerade zur Messung schnellster Träger besonders geeigneten Methoden erhaltenen Wg. Unsere *erste Deutung der Kurvenkrümmung* scheint also *zum mindesten im vorliegenden Falle nicht allein richtig* zu sein. Um weiter zu sehen, ob Diffusion und Rekombination wirklich diejenige große Rolle spielen, die man ihnen seither immer zugeschrieben hat, wurden mehrere Beweglichkeitskurven bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit aufgenommen, denn es war anzunehmen, daß, je kürzer die Zeit des Verweilens der Träger im Meßraum ist, um so mehr der Einfluß der Diffusion und Rekombination zurücktritt. Die bei vier verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten aufgenommenen Kurven ließen *kein Zurücktreten der Krümmung mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit* erkennen. Da bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bei konstanter Entfernung des Präparates vom Zylinderkondensator die in diesem zur Entladung kommende Gesamtträgermenge jeweils sehr verschieden war, so wurde durch stufenweise Verlängerung der Entfernung Präparat-Zylinderkondensator noch dafür Sorge getragen, daß die gesamte Trägermenge im Kondensator bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten immer nahezu dieselbe war. Zugleich war damit auch erreicht, daß das Trägeralter, gemessen vom Erzeugungsort bis zur Mitte des Kondensators, immer dasselbe blieb, trotz der jeweils verschiedenen Strömungsgeschwindigkeit. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen Beweglichkeitskurven finden sich für die größte und kleinste der angewandten Geschwindigkeiten für positive und negative Träger in der folgenden Fig. 7 zusammengestellt.

Überträgt man die bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit aufgenommenen Kurven auf die anderen, so fallen, wenn die Tangentenschnittpunkte zusammenfallend angenommen werden, die Kurven auch in ihrem übrigen Gesamtverlauf vollständig aufeinander. Die Stärke der Kurvenkrümmung ist also in beiden Fällen genau dieselbe. Während die in dem Kondensator zur Entladung kommende Gesamtträgermenge, wie erwähnt, nahezu konstant war, war die Trägerdichte, d. h. die Anzahl Träger in der Volumeneinheit, bei den größten Geschwindigkeiten erheblich kleiner, so daß auch aus diesem Grunde Diffusion

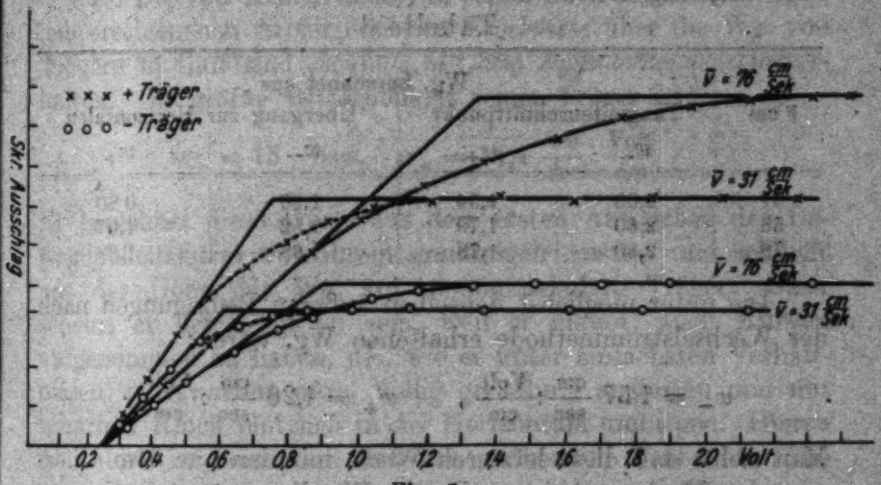


Fig. 7

und Rekombination einen kleineren Einfluß hätten ausüben müssen. Der negative Ausfall dieser Beobachtungen zeigt demnach an, daß auch *Diffusion und Rekombination zur Erklärung der Kurvenkrümmung nicht ausreichen.*

17. Die *Hauptursache für das Eintreten der Kurvenkrümmung* scheint mir daher in dem offenbaren *Nichtzutreffen der* seither stets gemachten *Annahme gleichmäßiger Verteilung der Träger über den Rohrquerschnitt* bei Eintritt in den Zylinderkondensator zu liegen. Es ist leicht einzusehen, daß infolge von Adsorption an den Wänden und seitlicher Diffusion die Trägerdichte schon bei Eintritt in den Kondensator nach außen hin geringer sein wird. Auch die Kraftlinienstreuung an der Spitze der Innenelektrode wirkt immer in demselben Sinne einer Verringerung der Trägerdichte mit abnehmender Entfernung von

der Rohrachse schon bei Eintritt in den Kondensator. Eine solche ungleichmäßige Verteilung der Träger müßte aber gerade die beobachtete Wirkung besitzen. Die Beweglichkeitskurve müßte allmählich in die Horizontale übergehen.

Ist diese Deutung des Kurvenverlaufs richtig, dann müßte man zur Berechnung der Wg. diejenige Spannung einsetzen, bei der die Kurve gerade in die Horizontale übergeht. Man erhält dann aus den mitgeteilten Kurven die in folgender Tabelle verzeichneten Werte. Zum Vergleich sind auch noch die aus den Tangentenschnittpunkten berechneten Wg. ebenfalls eingetragen.

Tabelle 3

r cm	Wg. berechnet aus Tangentenschnittpunkt		Übergang zur Horizontalen	
	w_-	w_+	w_-	w_+
31	2,05	1,54	1,20	0 80
58	2,60	1,79	1,52	1,07
76	2,80	1,78	1,68	1,08

Die unter möglichst denselben äußeren Bedingungen nach der Wechselstrommethode erhaltenen Wg. waren:

$$w_- = 1{,}57 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}, \qquad w_+ = 1{,}26 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Man sieht, daß diese letzteren Werte mit den aus dem Übergang zur Horizontalen berechneten Wg. besser übereinstimmen als mit den anderen Werten.

18. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß die *Zylinderkondensatormethode* wegen der Unsicherheit in der richtigen Bestimmung der maßgebenden Spannung *zur genaueren Festlegung der Wg. dieser kleinen Träger weniger geeignet* ist, so wertvolle Dienste auch diese Methode bei der Untersuchung der großen, langsam wandernden Träger schon geleistet hat. Die zum ersten Male von Hrn. Becker[1]) mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Ergebnisse über die Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter werden durch das Gesagte nicht berührt, da dort die Strömungsgeschwindigkeit immer konstant gehalten wurde und nur der Ort der Trägererzeugung jeweils verschieden war. Die Unterschiede in den Wg. jener Be-

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 36. S. 209. 1911.

obachtungen bleiben daher weiterhin bestehen. Es ist ferner anzunehmen, daß auch die dort aus den beobachteten Kurven mit Hilfe der Tangentenkonstruktion hergeleiteten Absolutwerte für die Wg. der kleinsten Träger jedenfalls nicht in dem oben angegebenen Maße von einer etwaigen Ungleichmäßigkeit der Trägerverteilung über den Rohrquerschnitt beeinflußt sind, da dort die Trägererzeugung stets sehr nahe bei der Meßstelle und außerdem, wegen der Verwendung von Hochfrequenzstrahlen, über den gesamten Rohrquerschnitt stets gleich stark erfolgte.

19. Die von Hrn. Busse[1]) in seiner oben erwähnten, kürzlich erschienenen Arbeit erzielten *Ergebnisse* über die Wg. von Trägern in Luft sind *ebenfalls mit dem Zylinderkondensator* erhalten. Die größte Beweglichkeit seiner Träger ist:

$$w_- = 15 \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 14{,}4 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} .$$

Er berechnet diese Werte aus dem ersten Abweichen der Beweglichkeitskurve von ihrem gradlinigen Anstieg und schließt aus der Höhe der Wg. auf monomolekulare Träger. Dazu scheint er berechtigt zu sein, weil er glaubt, auch Kurven aufgenommen zu haben, die, wie es unter einfachsten Verhältnissen zu erwarten wäre, völlig geradlinig ansteigen und mit scharfem Knick plötzlich in die Horizontale umbiegen. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß *alle* seitherigen Beobachter, die mit dem Zylinderkondensator arbeiteten, übereinstimmend einen allmählichen Übergang der Beweglichkeitskurve in die Horizontale feststellten. Auch bei der soeben besprochenen Arbeit von Hrn. Becker, der seine Träger bei einem Teil seiner Versuche genau wie Hr. Busse unmittelbar vor Eintritt in den Zylinderkondensator erzeugte, war diese Kurvenkrümmung recht deutlich verfolgbar. Da bei kleinen Ordinaten die Kurvenkrümmung, wie unsere Fig. 7 zeigt, stark verdeckt erscheint, so wird man, wenn zur Festlegung der gesamten Beweglichkeitskurve nur vier Beobachtungspunkte vorliegen (wie dies aus den in jener Arbeit mitgeteilten Figg. 1 u. 4 hervorgeht), leicht versucht sein, die Krümmung vollständig zu übersehen. Wenn wir daher im folgenden zu dem entgegengesetzten Ergebnis wie Hr. Busse gelangen (El-Träger von solch großer

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 587. 1926.

Wg. lassen sich in Luft nicht nachweisen), so wird man *bis auf weiteres allein unserem Ergebnis volles Vertrauen schenken müssen*, denn unseren Beobachtungen geht eine eingehende Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Wg. voraus, in der wir finden, daß gerade die Zylinderkondensatormethode am wenigsten geeignet ist zur Bestimmung der Beweglichkeit dieser kleinen Träger, während die beiden anderen Methoden, nach denen wir noch arbeiteten, soweit in Übereinstimmung untereinander gefunden wurden, als es zu erwarten war und unsere Schlüsse es erforderten. Hr. Busse aber benutzt nur die Zylinderkondensatormethode und zwar ohne vorhergehende Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit für den vorliegenden Zweck.

II. Beobachtungen über Wg. in reinsten Gasen

A. Versuche mit Glasröhre

20. Auf Grund der Ergebnisse der Herren Lenard und Ramsauer und von Hrn. Becker war von vornherein zu erwarten, daß bei den in Aussicht genommenen Untersuchungen

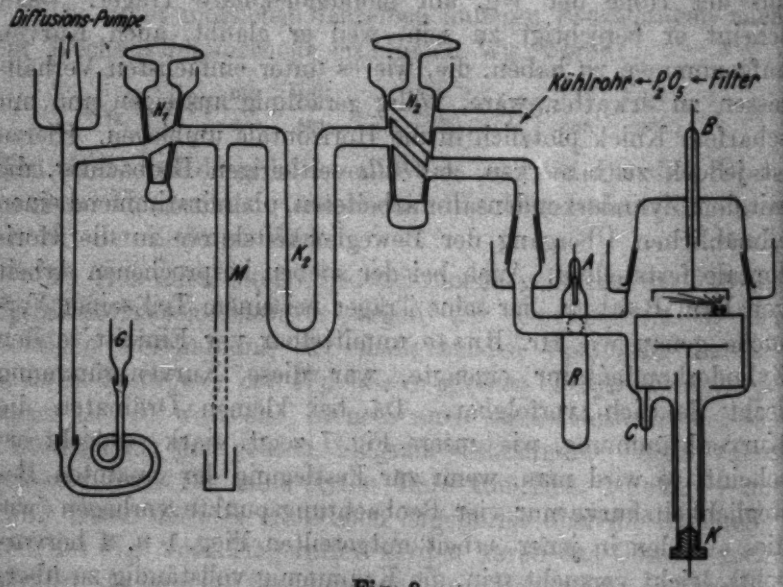


Fig. 8

nur äußerste, peinlichste Reinheit zu einem befriedigenden Ergebnis führen könne. Nach längeren Vorversuchen erwies sich schließlich folgende *Anordnung* als gut brauchbar.

Als Trägerquelle wurde ein Poloniumpräparat benutzt. *A*, *B* und *C* sind Platineinschmelzungen. Die einzige noch vorhandene Kittstelle war an einer entlegenen, durch sehr enge Räume abgesonderten Stelle bei *K*; außerdem war durch eine zwischenliegende Amalgamschicht dafür Sorge getragen, daß das Gas nicht unmittelbar mit dem Kitt in Berührung kam. Zur Prüfung des Vakuums konnten *A* und *B* mit den Klemmen eines Induktionsapparates verbunden werden. Der Druck in der Röhre wurde bei *M* abgelesen. Das zu untersuchende Gas strömte zunächst durch ein reines Wattefilter, dann über ein langes Rohr mit P_2O_5 und anschließend durch ein in flüssige Luft getauchtes Kühlrohr, um dann durch den Zweiweghahn H_2 zunächst in das zweite Kühlrohr K_2 und von hier in den eigentlichen Versuchsraum zu gelangen. Vor dem Zusammensetzen wurde die Röhre einer mehrmaligen je halbstündigen Kochung in destilliertem Wasser unterworfen. Auch die Messingteile wurden gut ausgekocht und unmittelbar vor dem Zusammensetzen in der nichtleuchtenden Bunsenflamme nochmals stark erwärmt. Lötstellen waren vollkommen gemieden. Die Größe der Hilfskammer betrug 1,8 cm und der Abstand der Elektrometerplatte vom Netz $d = 1{,}70$ cm.

21. Nachdem die Röhre mehrere Tage bei zeitweiser Heizung mittels Stromspule auf etwa 180° und flüssiger Luft am Kühlrohr unter Vakuum gestanden hatte, wurde nach Ausschalten der Heizung etwa zur Hälfte *frische Außenluft* zugelassen und folgende Wg. erhalten, die hier, sowie in allen folgenden Fällen bereits auf einen Druck von 760 mm und Zimmertemperatur umgerechnet sind.

Tabelle 4

Wg. mit Glasröhre in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

		w_-	w_+
Kurz nach Füllung	Hilfskammer 20 Volt	2,13	1,66
	„ 90 Volt	2,13	1,66
Nach 60 Stunden	Hilfskammer 20 Volt	2,13	1,66
	„ 90 Volt	2,13	1,66

Änderung des Trägeralters war also, wie man aus der zweiten Spalte der Tabelle ersieht, ohne Einfluß auf die Größe der Wg. Das Trägeralter schwankte in diesen Versuchen

Versuchen zwischen 0,018 und 0,008 Sek., gemessen von der Mitte der Hilfskammer bis zum Eintritt in das Wechselfeld. Auch bei fortgesetzter Reinigung vermöge steter Kühlung mit flüssiger Luft war selbst nach mehreren Tagen kein Steigen der Wg. zu beobachten.

22. Wurde die *Röhre nochmals aufs höchste evakuiert* und der längeren Einwirkung von gleichzeitiger Heizung und Kühlung ausgesetzt, so ergab sich jetzt nach Wiederfüllen mit frischer Außenluft bei einem Druck von etwa 350 mm und 20 Volt Spannungsdifferenz in der Hilfskammer:

Tabelle 5

Bemerkungen	w_-	w_+
Kurz nach Füllung, Röhre auf 120° geheizt	2,47	1,62
Nach 24 Stunden, Röhre wieder geheizt . .	2,35	1,63
Nach 4 Tagen	2,50	1,67

Während die Wg. der positiven Träger dieselbe geblieben ist wie vorher, ist die Wg. der negativen Träger etwas größer geworden. Alle Beobachtungen wurden bei Zimmertemperatur angestellt, zwischen den einzelnen Beobachtungen jedoch die Röhre zeitweise geheizt. Wie man erkennt, hatte dies keinen ersichtlichen Einfluß auf die Wg. Diese blieb immer nahezu konstant, trotzdem auch diesmal während der ganzen Versuchsdauer das Kühlrohr stets in flüssige Luft tauchte und vorhandene Dämpfe sich dort kondensieren mußten.

23. Die *Beobachtungen wurden längere Zeit in der oben geschilderten Weise fortgesetzt.* Noch mehrere Male wurde die Röhre hoch evakuiert und der Einwirkung der Reinigungsmittel überlassen. Die Zeitdauer, während der die Röhre unter Vakuum stand, sowie die Dauer und Höhe der Heizung wurden bei steter Kühlung mit flüssiger Luft immer weiter ausgedehnt, aber trotzdem waren nie größere Wg. zu erhalten. Während die Beweglichkeit der positiven Träger in allen Versuchen nahezu dieselbe war, schwankte die Wg. der negativen Träger zwischen den oben angegebenen Grenzen hin und her.

24. Da *reines Natriummetall ein sehr wirksames Mittel zur Beseitigung geringster Dampfspuren* ist und dieses andererseits auf elektrolytischem Wege leicht in eine evakuierte Röhre eingeführt werden kann, so sollte auch dies nicht unversucht bleiben. In dieser Absicht war das möglichst dünnwandige

seitliche Röhrchen R angebracht worden. Sein unterer Teil tauchte etwa 1 cm tief in Natriumamalgam, das auf 300° erhitzt wurde und diente als Anode, während die obere Elektrode mit dem negativen Pol einer Hochspannungsmaschine verbunden war.

Nachdem die Röhre mehrere Tage unter äußerstem Vakuum der Diffusionspumpe gestanden hatte, wurde eine Spur von über P_2O_5 und flüssiger Luft sorgfältig gereinigtem Bombenwasserstoff eingelassen. Daraufhin wurde die Na-Elektrolyse in Gang gesetzt. Es zeigte sich, daß 500 Volt für unsere Zwecke vollkommen genügten. Bei 10 Milliwb. Stromstärke wurde die Elektrolyse während zwei Stunden hindurch betrieben. Das durch das Glas eingedrungene Natrium schlug sich an dem oberen, kälteren Teil des Röhrchens nieder und bildete dort eine fein verteilte bläuliche Schicht. Nach Abstellen der Elektrolyse wurde das H_2-Gas wieder entfernt, so daß das Na während vier Tagen im äußersten Vakuum seine trocknende Wirkung entfalten konnte. Vom dritten Tage an tauchte das Kühlrohr K_2 in flüssige Luft und die Röhre wurde zeitweise auf 110° geheizt.

Wurde nun aus dem Freien angesaugte Luft in der oben angegebenen Weise über 2 Kühlungen hinweg langsam eingelassen, so ergab sich bald nach Füllung:

Tabelle 6

Bemerkungen	w_-	w_+
Spannung in Hilfskammer 20 Volt . . .	2,43	1,91
„ „ „ 100 Volt . . .	2,43	1,91

Auch diesmal ist die Wg. unabhängig vom Trägeralter und war auch nach mehreren Tagen noch immer dieselbe. Nur die der positiven Träger ging etwas zurück und näherte sich dem oben gefundenen Wert $w_+ = 1{,}68 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Auch nach nochmaligem Auspumpen der Röhre und längerem Stehenlassen unter äußerstem Vakuum wurden nach Wiederfüllen in genau derselben Weise wie oben, keine anderen Wg. erhalten.

25. Von großem Interesse war die Untersuchung der Frage, was geschah, *wenn man zu der* sicherlich *reinen Gasfüllung* nun absichtlich *spurenweise* Dämpfe, insbesondere *Wasserdampf*

hinzuläßt. Zunächst wurde das Kühlrohr auf Zimmertemperatur gebracht. Die Wg. der negativen Träger ging infolgedessen etwas zurück auf $w_- = 2{,}20 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während die der positiven Träger ungeändert blieb $w_+ = 1{,}64 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Hierauf wurde auf die Hg-Oberfläche vor dem Einlaßhahn ein Tropfen Wasser gebracht und über diesen hinweg schrittweise Luft eingelassen. Die Beweglichkeit blieb dabei so lange ungeändert, als das Na in dem Ansatzröhrchen nicht merklich angegriffen wurde. Erst als eine größere Menge von der feuchten Luft eingelassen wurde, wobei gleichzeitig das Na anfing, sich sichtbar zu entfärben, ging die Wg. der negativen Träger merklich zurück auf $w_- = 1{,}90$ bzw. bei noch mehr Feuchtigkeitsgehalt auf $1{,}65 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während die der positiven Träger weniger stark nur auf $w_+ = 1{,}56 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ abnahm. Über Nacht jedoch nahm das Na den Wasserdampf größtenteils weg, so daß nach etwa 12 Stdn. die Wg. wieder

$$w_- = 2{,}10 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 1{,}63 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

betrug, um bei erneutem Einlassen von frischer Luft wieder auf

$$w_- = 1{,}64 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 1{,}47 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

zurückzugehen. Man erkennt daraus, daß die Wirksamkeit des elektrolytisch eingeführten Natriums eine außerordentlich befriedigende und daher der Reinheitsgrad des untersuchten Gases sicherlich ein sehr hoher gewesen ist.

26. Bei all diesen Beobachtungen über die Wg. der positiven bzw. negativen Träger war ein stets wiederkehrender *Unterschied in der Form der Beweglichkeitskurven der Träger beiderlei Zeichens* auffallend. Wie Fig. 9 an einem besonderen Beispiele zeigt, verlief die Beweglichkeitskurve der negativen Träger gegen die Abszissenachse hin immer deutlich konkav, während

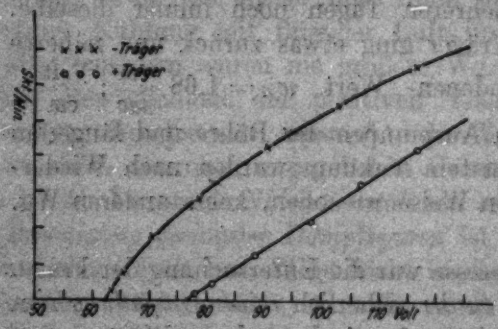


Fig. 9

die der positiven Träger im allgemeinen mehr geradlinig anstieg. Es deutet dies wohl darauf hin, daß die negativen Träger alle von einheitlicher Größe sind, während die positiven Träger aus einem Gemisch etwas verschiedener Beweglichkeiten zusammengesetzt sind. Scharf ausgeprägte *Knickpunkte in den Beweglichkeitskurven*, die auf das vorwiegende Vorhandensein ganz bestimmter Beweglichkeitsgruppen hätten schließen lassen, konnten *mit Sicherheit nicht beobachtet* werden.

27. Mit der beschriebenen Anordnung konnten auch einige Beobachtungen über das *Verhalten der Träger bei Temperaturänderung* angestellt werden. Das zur Verfügung stehende Temperaturbereich war allerdings nicht sehr ausgedehnt. Wenn wir die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung berücksichtigen, so erhalten wir aus den Gleichungen der kinetischen Gastheorie für die Temperaturabhängigkeit des Molekülradius

$$r^2 = r_0^2 \frac{1 + \frac{C}{T}}{1 + \frac{C}{273}},$$

wobei C die Sutherlandsche Konstante für das betreffende Gas bedeutet. Nehmen wir nun an, daß Molekülradius und Trägerradius sich in gleicher Weise mit der Temperatur ändern, so folgt aus der Lenardschen Wanderungsformel für die Wg. beim Drucke p und der absoluten Temperatur T

$$(4) \qquad w = w_0^{760} \cdot \frac{760}{p} \cdot \sqrt{\frac{T}{273}} \cdot \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}}.$$

Wir sind somit, nur auf einem viel einfacheren Wege, zu derselben Temperaturabhängigkeit der Wg. gelangt, wie sie auch Sutherland[1]) schon angegeben hat. Es ist vollkommen unverständlich, wie man bei Betrachtung der Lenardschen Wanderungsformel zu dem Ergebnis gelangen kann, daß nach ihr die Wg. mit abnehmender Temperatur zunehmen müsse[2]) (vgl. hierzu auch 47!).

Rechnete man alle Beobachtungen mit Hilfe dieser Gleichung auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur um, so erhielt

1) W. Sutherland, Phil. Mag. 18. S. 341. 1909.
2) L. B. Loeb, Journ. Franklin Inst. März 1926. S. 279.

man bei ein und derselben Gasfüllung und verschiedenen Temperaturen z. B. folgende Werte:

Tabelle 7

T_{abs}	p mm	Wg. in $\frac{cm}{sec} : \frac{Volt}{cm}$ beobachtet		reduziert auf $\begin{cases} p = 760 \text{ mm} \\ T = 288° \end{cases}$	
		w_-	w_+	w_-	w_+
288	264	6,99	5,41	2,48	1,88
332	282	7,64	5,77	2,41	1,82
395	296	8,21	6,16	2,40	1,80

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß innerhalb des beobachteten Temperaturbereichs die Wg. sich genau nach Maßgabe der obigen Formel ändert. Die zu dieser Beobachtungsreihe benutzte Gasfüllung war gut gereinigt. Ein andermal, wo kein Natrium in den Ansatzröhrchen vorhanden war und die Gasfüllung wohl nicht den höchsten Reinheitsgrad besaß, wurden folgende Werte beobachtet:

Tabelle 8

$T°$	p mm	Wg. in $\frac{cm}{sec} : \frac{Volt}{cm}$ beobachtet		reduziert auf $\begin{cases} p = 760 \text{ mm} \\ T = 288° \end{cases}$	
		w_-	w_+	w_-	w_+
288	331	5,07	3,66	2,23	1,61
370	367	6,45	4,03	2,50	1,56
288	314	5,27	3,80	2,18	1,57

Diesmal nahm die Wg. der negativen Träger mit steigender Temperatur zu und näherte sich dem Wert, wie er in reinstem Gase auch bei Zimmertemperatur beobachtet wurde. Die Wg. der positiven Träger blieb ungeändert. Nach Abstellen der Heizung wurde auch bei den negativen Trägern wieder der alte Wert beobachtet.

28. Die *Dauer der Heizung* hatte *keinen Einfluß auf die Größe der Wg.* Selbst nach mehrstündiger, ja tagelanger Heizung konnten keine höheren Wg. als die oben verzeichneten erhalten werden.

B. Versuche mit Quarzröhre und Luft

29. Es ist allgemein bekannt, daß auch durch noch so langes und oft wiederholtes Auskochen von Glas es niemals möglich ist, die Ausbildung einer *Wasserhaut an Glasoberflächen* vollkommen zu verhindern. Wollte man also die Frage, ob Dämpfe, insbesondere Wasserdämpfe die Ursache der geringen Beweglichkeit der El-Träger sind, in durchaus einwandfreier Weise klären, so mußte in der Herstellung reinster Versuchsbedingungen noch ein Schritt weiter gegangen werden. Als

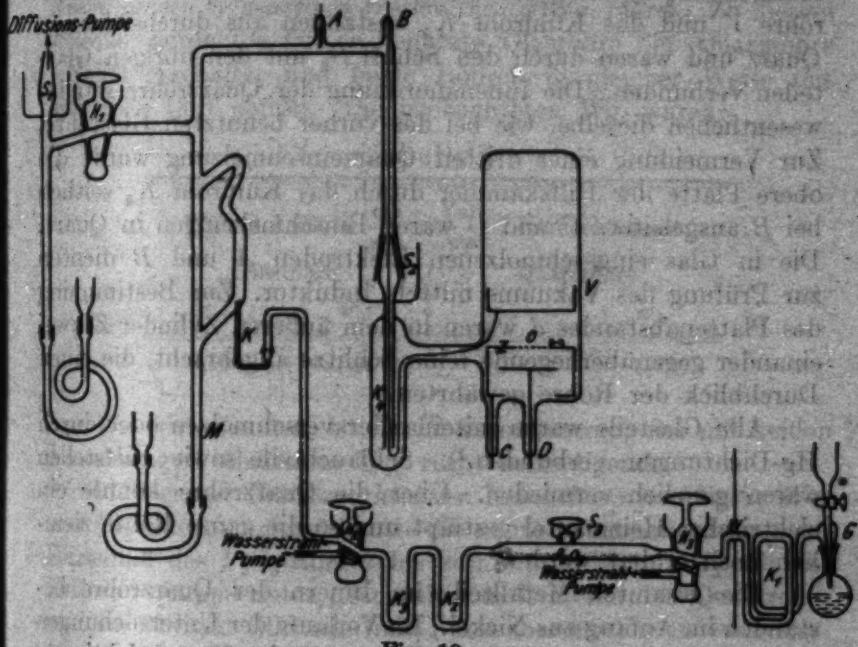


Fig. 10

allein Erfolg versprechender Weg kam hierbei die *Verwendung einer nur aus Quarz bestehenden Versuchsröhre ohne jegliche Kittungen* in Betracht. Auch die Gaseinlaßvorrichtung konnte in vieler Hinsicht noch vervollkommnet werden. Fig. 10 gibt uns ein Bild von der neuen und in bezug auf größtmögliche Reinheit der Versuchsbedingungen als äußerst befriedigend zu bezeichnenden Anordnung.

Als Pumpe diente wieder eine Diffusionspumpe in Verbindung mit rotierender Hg-Pumpe. Zwischen Diffusionspumpe und S_1 war noch ein Kühlrohr eingeschaltet, um zu

verhindern, daß Hg-Dämpfe von der Pumpe her in die Versuchsröhre eindrangen. Bei den zunächst zu besprechenden Versuchen mit Luft denke man sich das Gefäß G mit dem anschließenden mehrfachen Kühlrohr K_1 entfernt. Bei W war ein kleines Wattepfröpfchen angebracht, das vollkommen genügte, um die sehr langsam einströmende Luft von Staubteilchen zu reinigen. Das zu untersuchende Gas gelangte dann über ein etwa 60 cm langes, mit P_2O_5 gefülltes Rohr und zwei Kühlungen hinweg durch die Kapillare K und ein weiteres Kühlrohr K_4 in den eigentlichen Versuchsraum. Die Versuchsröhre V und das Kühlrohr K_4 bestanden aus durchsichtigem Quarz und waren durch den Schliff S_2 mit den übrigen Glasteilen verbunden. Die Innenanordnung der Quarzröhre war im wesentlichen dieselbe, wie bei der vorher benutzten Glasröhre. Zur Vermeidung einer dritten Quarzeinschmelzung wurde die obere Platte der Hilfskammer durch das Kühlrohr K_4 seitlich bei B ausgeleitet. C und D waren Einschmelzungen in Quarz. Die in Glas eingeschmolzenen Elektroden A und B dienten zur Prüfung des Vakuums mittels Induktor. Zur Bestimmung des Plattenabstandes d waren in dem äußeren Zylinder Z zwei einander gegenüberliegende feine Schlitze angebracht, die einen Durchblick der Röhre gewährten.

Alle Glasteile waren miteinander verschmolzen oder durch Hg-Dichtungen verbunden.[1]) Schlauchteile sowie Kittstellen waren gänzlich vermieden. Über die Quarzröhre konnte ein elektrischer Heizmantel gestülpt und so die ganze Röhre ziemlich hoch erhitzt werden.

Die gesamten Metallteile im Innern der Quarzröhre bestanden im Anfang aus Nickel. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß zwecks einwandfreier Berücksichtigung eines bei Anlegen der Hilfsspannung auftretenden Elektrometerganges es nicht möglich war, diesmal in genau derselben Weise wie beim Glasapparat zu beobachten. Es war notwendig, die Öffnung O mit einer durch einen Magneten verschiebbaren Blende zu bedecken, und die Beobachtungen dann in der Weise vorzunehmen, daß während einer Versuchsdauer die Spannung in der Hilfskammer immer angeschaltet blieb. Geändert wurde allein die angelegte Wechselspannung; der bei geschlossener

1) Auf peinlichste Vermeidung jeglicher Fettspuren an Schliffen und Hähnen wurde größter Wert gelegt.

Öffnung erhaltene Leergang des Elektrometers wurde jedesmal von dem bei geöffneter Blende erhaltenen Ausschlag abgezogen. Wegen seiner stark magnetischen Eigenschaften mußte aus diesem Grunde der untere Ni-Zylinder wieder durch Messing ersetzt werden.

30. Der Innendurchmesser der *Quarzröhre* war *kleiner als* beim *Glasapparat* und betrug nur 4 cm (statt früher 5,5 cm). Der Plattenabstand d war 1,63 cm. Es war zunächst zu prüfen, ob *beide in ihren Dimensionen doch wesentlich verschiedene Anordnungen zu denselben Werten für die Wg. führen.* Zu diesem Zwecke wurde die früher benutzte Glasröhre der Quarzröhre parallel geschaltet und beide Röhren in gleicher Weise mit derselben Luft gefüllt. Die beobachteten Wg. waren:

Tabelle 9

Wg. in Luft in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, beobachtet mit			
Glasröhre		Quarzröhre	
w_-	w_+	w_-	w_+
2,10	1,65	2,18	1,72

Wie wir erkennen, ist die Übereinstimmung der mit beiden Anordnungen erhaltenen Wg. recht befriedigend.

31. Der *zur Erzielung höchster Reinheit eingeschlagene Weg* war folgender: zunächst wurde die ganze Röhrenanordnung mit Einschluß des P_2O_5-Rohres bis zum Zweiweghahn H_3 mit der Diffusionspumpe unter gleichzeitigem Erhitzen der Quarzröhre und der übrigen Glasteile (mit Bunsenbrenner) hoch evakuiert. Nachdem in der Gasabgabe Stillstand eingetreten war, wurde K_4 in flüssige Luft getaucht und durch stetes Wiederauffüllen während der Dauer einer Versuchsreihe (oft zehn Tage und mehr) dafür Sorge getragen, daß die einmal in das Kühlrohr gelangten Dämpfe nicht wieder entweichen konnten. Nachdem die Röhre bei in der Zwischenzeit öfter eingeschalteter Heizung während mehrerer Tage unter Hochvakuum gestanden hatte, wurden auch die beiden anderen Kühlrohre K_2 und K_3 in flüssige Luft getaucht und nach einigen Stunden zunächst das Volumen zwischen H_3 und H_2 langsam mit frischer Zimmerluft gefüllt. Nachdem die P_2O_5 und flüssige Luft einige Zeit auf das so abgeschlossene Gasvolumen ihre Wirkung ausgeübt

hatten, wurde der Zweiweghahn H_2 vorsichtig geöffnet und das schon vorgereinigte Gas strömte über die dritte Kühlung K_4 hinweg langsam in den eigentlichen Versuchsraum. Die Ablesung des Druckes, der im allgemeinen um 500 mm Hg schwankte, geschah bei M. Anschließend konnten dann Beweglichkeitskurven aufgenommen werden.

32. Das *Ergebnis all dieser Beobachtungen war negativ.* Höhe und Dauer der Heizung wurden *vor Füllung* weitgehend geändert, das Gas wurde sowohl in die erkaltete wie in die noch heiße Röhre einströmen lassen; nie konnten größere Wg. als die schon mit dem Glasapparat erhaltenen beobachtet werden. Für negative Träger war der Höchstwert 2,45 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und für die positiven Träger 1,9 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Auch längere Heizung der Röhre *nach Füllung* führte zu keinem anderen Ergebnis. Die bei verschiedenen Gasfüllungen erhaltenen Werte waren nicht immer ganz genau dieselben, sondern schwankten wie beim Glasapparat in kleinen Bereichen etwas hin und her, für die negativen Träger zwischen 2,2 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und dem oben angegebenen Höchstwert, für die positiven Träger zwischen 1,65 und 1,9 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Um eine genauere Vorstellung von den Bemühungen zur Erzielung eines möglichst hohen Reinheitsgrades zu bekommen, sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, daß im äußersten Falle die Röhre vor Füllung bei ständiger Kühlung sechs Tage unter Hochvakuum stand. In den letzten drei Tagen war die Heizung *dauernd* auf 140° eingeschaltet, um vor Füllung während etwa 4 Stdn. sogar bis auf 250° hinaufgesetzt zu werden.

33. Auch die *Einwirkung ultravioletter Belichtung*, durch welche etwaige Dämpfe chemisch verändert würden, wurde untersucht. Es zeigte sich jedoch kein ersichtlicher Einfluß auf die Größe der Wg.

C. Wanderungsgeschwindigkeiten in Stickstoff

34. Es schien erwünscht, auch die *Wg. in reinstem* N_2 einmal etwas näher zu untersuchen. Zwar liegen hierüber schon mehrere Arbeiten vor, doch sind die Durchführungen dieser Untersuchungen, wie überhaupt aller neueren Beobachtungen über die Wg. von El-Trägern nicht einwandfrei, da der

zur Erhaltung brauchbarer Ergebnisse unbedingt notwendige Gesichtspunkt größtmöglicher Reinheit in den Versuchsbedingungen meist vollkommen oder auch nicht genügend berücksichtigt wurde. Der zur Untersuchung gelangende N_2 wurde aus Diazoessigsäureäthylester[1]) gewonnen. Gibt man zu diesem Stoff etwas verdünnte Säure, so entweichen die beiden N-Atome und werden durch OH-Gruppen ersetzt. Diese Methode der *N_2-Darstellung* verbindet den Vorteil einer leichten Handhabung mit dem weiteren großen Vorteil, nur reinsten N_2 zu liefern. Der in Fig. 10 gezeichnete Glaskolben wurde mit verdünnter H_2SO_4 gefüllt und dann zusammen mit der übrigen Röhrenanordnung evakuiert. In dem Trichteransatz befand sich der Diazokörper, aus dem sich bei tropfenweisem Hinzu-

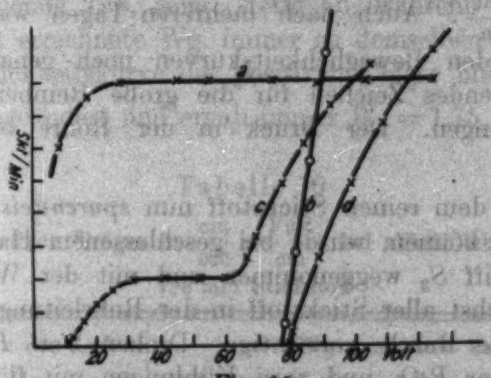


Fig. 11

geben zur verdünnten H_2SO_4 dann der Stickstoff entwickelte. Um zu vermeiden, daß Dämpfe in die Versuchsröhre gelangten, wurde hinter den Erzeugungsraum noch eine dreifache U-Röhre eingeschaltet, die mit flüssiger Luft gefüllt wurde. Vor der endgültigen Füllung wurde mehrmals Stickstoff durch die gesamte Anordnung hindurchgespült, um möglichst alle anderen Moleküle zu entfernen. Die zur Erzielung möglichst reiner Versuchsbedingungen ergriffenen Mittel (höchstes Vakuum, Heizung, Kühlung mit flüssiger Luft) und der zur Durchführung einer Versuchsreihe eingeschlagene Weg waren dieselben, wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

35. *Unmittelbar nach Füllen* erhielt man *in reinstem Stickstoff* vorstehende Beweglichkeitskurven *a* und *b*. Man

1) Für die Überlassung des Diazokörpers bin ich Hrn. Prof. Dr. Müller (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg) zu großem Dank verpflichtet.

erkennte, daß schon sehr kleine Spannungen genügten, um negative Träger (hier meist freie Elektronen) zur Gegenplatte zu bringen. Die Beweglichkeitskurve schneidet die Spannungsachse nahe bei Null. Der genaue Wert für diesen Schnittkunkt konnte nicht mit genügender Sicherheit festgelegt werden. Sicher ist, daß die daraus zu berechnende Wg. der negativen Träger viel größer ist, als sie monomolekularen Trägern entsprechen würde. In ihrem weiteren Verlaufe zeigt die Kurve keinerlei Krümmung, sondern geht stetig in die Horizontale über. Demgegenüber beginnt die Beweglichskeitskurve der positiven Träger (*b*) erst bei ziemlich hohen Werten und steigt fast geradlinig an. Aus ihrem Schnittpunkt mit der Spannungsachse berechnet man $W_+ = 1{,}80 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Auch nach mehreren Tagen war der Verlauf der beiden Beweglichkeitskurven noch genau derselbe, ein befriedigendes Zeichen für die große Reinheit der Versuchsbedingungen. Der Druck in der Röhre betrug etwa 500 mm.

36. Um dem reinen Stickstoff nun *spurenweise Sauerstoff zumengen* zu können, wurde bei geschlossenem Hahn H_2 und H_3 der Schliff S_3 weggenommen und mit der Wasserstrahlpumpe zunächst aller Stickstoff in der Rohrleitung abgesaugt. Dann konnte durch vorsichtiges Drehen von H_2 langsam Luft, die über P_2O_5 und zwei Kühlungen mit flüssiger Luft gereinigt war, stufenweise in die Röhre eingelassen werden.

Es zeigte sich, daß unmittelbar nach Zulassen von wenigen mm Luft die Beweglichkeitskurven nicht geändert waren. Stellte man jedoch 15 Stunden *später* unter *denselben* Bedingungen von neuem Beobachtungen an, so erhielt man für die negativen Träger Kurven von der Form *c* in Fig. 11. Die Beweglichkeitskurve der positiven Träger ist genau dieselbe geblieben und ergibt $W_+ = 1{,}77 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Ganz anders aber die Kurve für die negativen Träger. Sie zeigt bei 70 Volt einen scharfen Knickpunkt und nähert sich unterhalb dieser Spannung langsam der Abszissenachse, die sie bei 10 Volt schneidet. Die aus beiden Spannungen berechneten Wg. sind:

$$W_- = 1{,}95 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad 22{,}8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Daß unmittelbar nach Einlassen von nur wenig Luft keine Änderungen in der Form der negativen Beweglichkeitskurve zu beachten ist, erklärt sich daraus, daß die Luftmoleküle längere Zeit brauchen, um in den eigentlichen Meßraum zu diffundieren. Eine noch 5 Stunden später unter wieder denselben Bedingungen aufgenommene Beobachtungsreihe ergab keine weitere Änderung. 15 Stunden genügten also, um eine allseits gleichmäßige Verteilung der Luftmoleküle im Innern der Röhre zu bewirken.

Wurde nun stufenweise *mehr und mehr Luft zugelassen*, so trat die untere Schleife in den negativen Beweglichkeitskurven immer weiter zurück. Die aus dem jeweiligen Schnittpunkt mit der Spannungsachse berechneten Wg. nehmen, wie die folgende Tab. zeigt, stetig ab, während die aus dem Knickpunkt errechnete Wg. immer zu demselben Wert führte. Die Beweglichkeitskurve der positiven Träger blieb stets vollkommen ungeändert und ergab immer $W_+ = 1{,}75 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Tabelle 10

Wg. der negativen Träger in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bei allmählichem Luftzusatz. 490 mm Stickstoff

Partialdruck der Luft mm Hg	Wg. berechnet aus	
	Schnittpunkt mit x-Achse	Knickpunkt
25	34,9	1,88
30	22,8	1,98
40	7,8	1,94
50	1,94	—

Bei einem Partialdruck der Luft von etwa 50 mm war die Schleife vollständig verschwunden und die Beweglichkeitskurve der negativen Träger nahm eine ähnliche Form wie die der positiven Träger an (Kurve *d* in Fig. 11). Bei noch mehr Zusatz von Luft änderte sich nichts wesentliches an den Beobachtungen.

37. *Nahm man nun die flüssige Luft bei K_4 weg* und beobachtete kurze Zeit, nachdem das Kühlrohr Zimmertemperatur angenommen hatte, so ergab sich, daß merkwürdigerweise jetzt die Kurve für die negativen Träger dieselbe blieb,

während die der positiven Träger nach höheren Spannungen rückte. Die zugehörigen Wg. waren:

$$w_- = 1{,}83 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 1{,}83 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} .$$

In einer *früheren* Versuchsreihe war das Kühlrohr K_1 unmittelbar hinter dem N_2-Erzeugungsraum noch nicht so wirksam gestaltet, wie in den soeben beschriebenen Versuchen. Die unter diesen Bedingungen unmittelbar nach Füllung mit reinem N_2 für die Träger beiderlei Zeichens erhaltenen Beweglichkeitskurven sind in nachstehender Fig. 12 wieder-

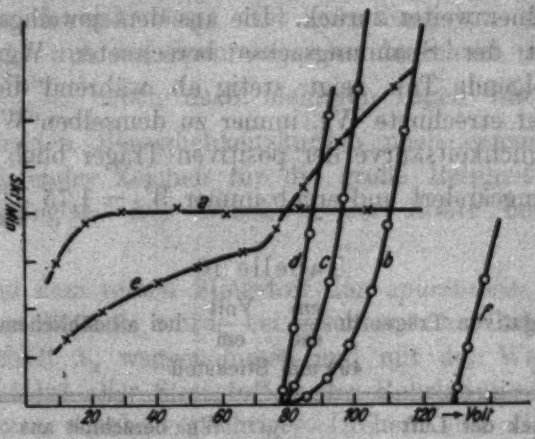


Fig. 12

gegeben. (Kurve *a* bzw. *b*.) Man erkennt, daß die Kurve für die negativen Träger dieselbe ist wie oben, während die der positiven Träger sich schleifenförmig der Spannungsachse nähert. Offenbar sind diesmal geringe Dampfspuren (wohl des Diazokörpers) mit in den Untersuchungsraum gelangt und bewirkten, daß die positiven Träger nicht ganz einheitlicher Natur sind. Denn die in Abständen von 12 Stunden später aufgenommenen Kurven *c* und *d* zeigen keine Schleife mehr und der aus dem Schnittpunkt von Kurve *d* berechnete Wert ergibt $W_+ = 1{,}70 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ in bester Übereinstimmung mit dem bei reinster Füllung erhaltenen Werte.

38. Brachte man jetzt, *ohne daß vorher Luft zugelassen worden wäre, das Kühlrohr K_1 auf Zimmertemperatur*, so ging

die Beweglichkeit der negativen Träger zurück auf $W_- = 1{,}77 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während die der positiven Träger sogar nur $W_+ = 1{,}03 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ betrug. 12 Stunden, nachdem das *Kühlrohr erneut in flüssige Luft* tauchte, erhielt man für die *negativen Träger* wieder Kurve *e* mit einem ausgesprochenen Knickpunkt bei etwa 75 Volt, die einer Wg. von $1{,}80 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ entspricht. Am nächsten Tage war auch dieser Knickpunkt völlig verschwunden und die Form der negativen Beweglichkeitskurve wieder genau dieselbe, wie unmittelbar nach Füllung. Auf die *positiven Träger* war das Wiedereintauchen des Kühlrohrs in flüssige Luft völlig einflußlos. Auch nach zwei Tagen betrug ihre Wg. immer noch nur $1{,}05 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ (Kurve *f*).

III. Über den Einfluß von Dämpfen auf die Wg.

39. Es seien im folgenden noch einige Versuche über den Einfluß von Dämpfen auf die Wg. in Luft mitgeteilt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie unter 14 beschrieben. Zunächst wurde mit der *Wechselstromanordnung* beobachtet. Positive und negative Träger bewegten sich, wie wir gesehen haben, nahezu gleichschnell mit einer Geschwindigkeit von rund $1{,}8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Änderung des Trägeralters hatte keinen Einfluß auf die Wrkg. Während bei den negativen Trägern nur eine einzige Beweglichkeit vorhanden war, ließen die Kurven für die positiven Träger deutlich das Vorhandensein auch langsamerer Träger erkennen. Wurde nun zwischen verdünnter H_2SO_4 und Wechselstromanordnung ein neuer 1,50 m langer *Kautschukschlauch* eingeschaltet, so ergab sich, nachdem einige Zeit Luft durch die gesamte Anordnung gesaugt worden war, daß die Wg. der positiven Träger jetzt auf etwa $1{,}5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ gesunken war, während die der negativen Träger noch immer dieselbe blieb. Brachte man nun weiter über dem Wechselfelde ein Schälchen mit Wasser an, so war am folgenden Morgen, ohne daß vorher die Luft in dem allseits geschlossenen Apparat erneut worden wäre, die Wg. der positiven Träger noch immer dieselbe wie am Abend vorher, die Wg. der negativen Träger aber war jetzt

unter dem *Einfluß der Wasserdampfmoleküle* ebenfalls auf 1,5 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ zurückgegangen. Änderung des Trägeralters führte auch jetzt stets zu derselben Wg.

40. Die soeben mitgeteilten Ergebnisse über den Einfluß von Dämpfen auf die Wg. konnten mit dem *Netzkondensator* bestätigt werden. Die folgenden Beobachtungen (Tab. 11) wurden stets bei derselben Strömungsgeschwindigkeit angestellt und verdienen daher vor allem als Relativwerte Beachtung. Wurde das auf seiner Innenwand mit Fett bestrichene Glasröhrchen und der Kautschukschlauch nacheinander wieder weggenommen, so ging dadurch die Wg. wie aus der Tab. hervorgeht, nicht sofort auf ihren ursprüng-

Tabelle 11

Bemerkungen über den Luftweg vor Eintritt in den Netzkondensator	Wg. in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	
	w_-	w_+
1. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Netzkondensator	2,40	1,75
2. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Kautschukschlauch → Netzkondensator	2,40	1,45
3. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Kautschukschlauch → Fettröhrchen → Netzkondensator	2,40	1,42
4. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Fettröhrchen → Netzkondensator	2,40	1,42
5. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Netzkondensator	2,40	1,42
6. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Netzkondensator. Am folgenden Morgen	—	1,53
7. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Netzkondensator. Nach 3stündigem Durchsaugen	—	1,59
8. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Netzkondensator. Nach weiteren 2 Stunden	2,40	1,64
9. Wattefilter → verd. H_2SO_4 → Kautschukschlauch → Netzkondensator	2,40	1,47

lichen Wert zurück, sondern stieg nur ganz allmählich im Laufe der Zeit wieder an, um sofort nach Wiederanbringen des Kautschukschlauches auf ihren alten Wert herabzusinken. Das nur sehr langsame Wiederansteigen der Wg. der positiven Träger zeigt an, daß die Dämpfe an den Gefäßwänden sehr stark festgehalten werden, was eine neue Bestätigung der schon von den Herren Lenard und Ramsauer[1]) hierüber

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Wirkungen ultravioletten Lichtes auf Gase, 1910 u. 1911. Verlag Winter, Heidelberg.

gemachten Beobachtungen bildet. Ersetzte man das Wattefilter durch ein frisch ausgeglühtes Asbestfilter, so waren die beobachtbaren Wg.

$$w_- = 2{,}40 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 2{,}00 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} .$$

Man erkennt aus dem Gesagten, daß *Kautschukdämpfe* offenbar *einen besonderen Einfluß auf die Beweglichkeit der positiven Träger besitzen, während sie die Wg. der negativen Träger nicht herabsetzen.* Hierdurch erfahren die Beobachtungen der Herren Erikson und Loeb (49) über Alterungserscheinungen der El-Träger eine von der seitherigen abweichende Deutung.

41. Da ein α-Stfahlen aussendendes Präparat bekanntlich immer Ozonbildung in der umgebenden Luft hervorruft und andererseits bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen auch immer Wassermoleküle zugegen waren, so wäre die Annahme von Bildung fester oder flüssiger Reaktionsprodukte unter der Einwirkung der α-Strahlung (wie z. B. H_2O_2) und Anlagerung des monomolekularen Trägers an diese Kerne im vorliegenden Falle nicht ausgeschlossen. Die Ergebnisse unserer Beobachtungen in reinstem Stickstoff lassen jedoch erkennen, daß auch selbst bei völligem Ausschluß fester oder flüssiger Kerne (in reinstem Stickstoff, wo nur N_2-Moleküle vorhanden sind, fehlen die zur Bildung solcher Kerne notwendigen Bestandteile) Anhäufungen mehrerer Moleküle als (positive) El-Träger vorkommen (53, 55), daß also die *Gegenwart von festen oder flüssigen Produkten zur Bildung von El-Trägern, die aus einem größeren Molekülkomplex bestehen, nicht notwendig ist.*

42. Wir haben oben gesehen, daß *im Falle sehr reiner Luft, sowie, wenn die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist, kein Einfluß des Trägeralters auf die Wg.* beobachtbar war. Es gibt jedoch offenbar auch einen *zwischenliegenden Zustand, wo ein solcher Einfluß wohl zu erkennen ist.* Wurde wieder mit der Wechselstromanordnung gearbeitet und war die zu untersuchende Luft nur mit geringen Dampfspuren verunreinigt, dann erhielt man bei verschiedener Spannung in der Trägererzeugungskammer folgende Wg.:

Tabelle 12

Wg. in schwach verunreinigter Luft bei verschiedenem Trägeralter

Spannung in der Hilfskammer Volt	Trägeralter sec	w_- $\frac{cm}{sec} : \frac{Volt}{cm}$	w_+ $\frac{cm}{sec} : \frac{Volt}{cm}$
4	1,2	1,57	1,28
6	0,8	1,63	1,35
12	0,4	1,70	1,72
100	0,05	1,77	1,78

Man erkennt, daß mit abnehmendem Trägeralter die Wg. der positiven Träger diesmal zunimmt, und sich mehr und mehr derjenigen der negativen Träger nähert. Auch die negativen Träger erfahren eine kleine aber deutliche Zunahme ihrer Geschwindigkeit. Diese Beobachtungen stehen in voller Übereinstimmung mit den zum ersten Male von Hrn. Becker und dann in neuerer Zeit auch von verschiedenen anderen Seiten gemachten Beobachtungen über die *Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter*. Die neueren Beobachter allerdings finden vollständige Unabhängigkeit der negativen Träger von ihrem Alter. (Siehe unter 49).

IV. Literaturbesprechung

43. Die im Laufe der Zeit zur Beantwortung der Frage nach der Größe und Beschaffenheit der gewöhnlichen Elektrizitätsträger angestellten Beobachtungen sind äußerst zahlreich. Ohne daß es dabei gelungen wäre, zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen, zeigen insbesondere die gerade in den letzten Jahren von amerikanischer Seite veröffentlichten Untersuchungen eine erstaunliche Fülle, die jedoch eher dazu geeignet ist, den klaren Überblick über die vorliegenden Erscheinungen zu trüben, als neue Tatsachen zutage zu fördern. Auch an *zusammenfassenden Berichten* über das gesamte Erscheinungsgebiet fehlt es nicht. Hier wäre vor allem der erst vor kurzem erschienene Beitrag von Hrn. K. Przibram zu erwähnen[1]), der wegen seiner Vollständigkeit und Gründlichkeit Beachtung verdient. Ich kann mich daher darauf beschränken, nur diejenigen Arbeiten besonders zu besprechen, die entweder in unmittelbarem Zusammenhang

1) K. Przibram, Handb. d. Phys. v. Geiger u. Scheel, Bd. 22, 1926.

mit den im vorhergehenden geschilderten Beobachtungen stehen oder sonst noch keine befriedigende Beleuchtung in der Literatur gefunden haben.

44. Hier wäre vor allem eine Arbeit der Herren Mc Lennan und Keys[1]) über das *Verhalten der Wg. bei sehr hohen Drucken* zu erwähnen. Diese Herren fanden in nachstehender Figur verzeichnete Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck, der sich in ihren Beobachtungen bis hinauf zu 180 Atm. erstreckte. Man erkennt, daß anfangs die Beweglichkeit der

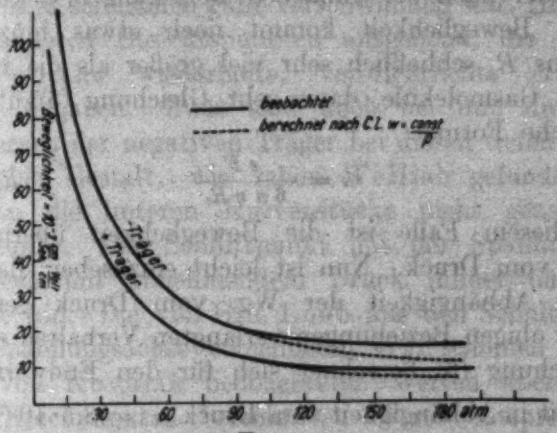


Fig. 13

Träger beiderlei Zeichens genau umgekehrt proportional mit dem Druck abnimmt. Bei etwa 100 Atm. aber tritt Abweichung von diesem Verhalten ein. Von nun an bleibt die auf Grund des Gesetzes $\omega = \text{const}/p$ berechnete Beweglichkeit hinter der beobachteten zurück. Eine Erklärung dieser Tatsache ist heute nicht mehr schwierig. Wie Hr. Lenard[2]) gezeigt hat, gilt die von ihm abgeleitete Wanderungsformel

$$(4) \qquad \omega = \frac{3(1+\mu)\,\Omega_\mu}{2\sqrt{\mu}\,(3+\mu)} \cdot \frac{eF}{\delta\pi(R+R_i)^2 W} \qquad R_i \ll L$$

nur, solange der Trägerradius (R_i) sehr viel kleiner ist als die freie Weglänge der Gasmoleküle (L). Diese aber beträgt bei 100 Atm. etwa $10 \cdot 10^{-8}$ cm, nähert sich also bereits stark der Größenordnung des Trägerradius (etwa $5 \cdot 10^{-8}$ cm). In diesem Falle gilt, wie in der erwähnten Veröffentlichung ein-

1) Mc Lennan u. Keys, Phil. Mag. **30**. S. 484. 1915.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**. S. 329. 1919; **61**. S. 665. 1920.

gehend gezeigt wird, die obige Beziehung nicht mehr genau, sondern ist zu ersetzen durch die Gleichung:

$$\omega = \frac{eF}{6\pi\eta R_t}\left(1 + A'\frac{L}{R_t}\right), \qquad R_t \simeq L \tag{5}$$

wobei A' in erster Annäherung als konstant zu betrachten ist. In dem Gültigkeitsbereich dieser Gleichung haben wir für die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck

$$\omega = \frac{\text{const}}{p} + \text{const}, \tag{5a}$$

d. h. zu der nach der einfachen Beziehung $\omega = \text{const}/p$ berechneten Beweglichkeit kommt noch etwas hinzu. Wird der Radius R_t schließlich sehr viel größer als die freie Weglänge der Gasmoleküle, dann geht Gleichung (5) über in die Stokessche Formel.

$$\omega = \frac{eF}{6\pi\eta R_t}. \qquad R_t \gg L \tag{6}$$

In diesem Falle ist die Beweglichkeit überhaupt unabhängig vom Druck. Nun ist leicht einzusehen, daß die beobachtete Abhängigkeit der Wg. vom Druck gerade dem durch die obigen Beziehungen verlangten Verhalten entspricht. Aus Gleichung (6) berechnet sich für den Endwert der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Druck $\omega_+ = 8{,}5 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Der Trägerradius ist dabei aus der für eine Atm. beobachteten Wg. mit Hilfe von Gl. 4 berechnet ($R_+' = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm). Man erkennt aus dem Gesagten, daß die *Beobachtung der* Herren Mc Lennan und Keys durchaus nicht „dunkel und nebensächlich" ist, wie ein in diesen Dingen anscheinend erfahrener Beobachter noch vor kurzem darzustellen versuchte (Loeb, Phil. Mag. 48, 1924, 451), sonden diese Erscheinung *bildet einen unmittelbaren experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Überlegungen Hrn. Lenards.*

45. Auch bei *Drucken unterhalb einer Atmosphäre* fand Kovarik[1]), der diese Verhältnisse zum ersten Male untersuchte, daß zunächst die Wg. der *negativen Träger* umgekehrt proportional mit dem Druck zunehme, dann aber unterhalb etwa 100 mm plötzlich anfing stark zu steigen. Wellish[2]),

1) A. F. Kovarik, Phys. Rev. **30**. S. 415. 1910.

2) E. H. Wellish, Amer. Journ. Sc. **39**. S. 583. 1915; **44**. S. 1. 1917; Phil. Mag. **31**. S. 186. 1916.

der mit einer Anordnung arbeitete, die der unsrigen sehr ähnlich war, fand, daß unterhalb etwa 100 mm die Beweglichkeitskurve der negativen Träger in Luft eine Form besitze wie etwa Kurve *c* in Fig. 11, während bei höheren Drucken der untere Kurvenast völlig verschwunden war und die Kurve keinen Knickpunkt mehr aufwies. Allerdings ging bei Wellish bei diesen tiefen Drucken die Beweglichkeitskurve immer durch den Nullpunkt, auch verlor das untere Kurvenstück von tieferen zu höheren Drucken übergehend immer mehr an Höhe, bis es schließlich ganz verschwunden war. Hr. Loeb[1]), der von anderen Gesichtspunkten ausgehend, die Beobachtungen Wellishs wiederholte, veröffentlichte etwas abweichende Angaben. Zwar sind auch bei ihm die Beweglichkeitskurven der negativen Träger bei diesen tiefen Drucken von ähnlicher Gestalt, wie schon Wellish gefunden hatte, doch gehen die unteren Kurvenstücke nicht genau durch den Nullpunkt. Der Schnittpunkt mit der Spannungsachse rückt jedoch mit abnehmendem Druck immer näher zum Nullpunkte hin. Die von Hrn. Loeb aus den Schnittpunkten mit der Spannungsachse berechneten Wg. stimmen ungefähr mit den von Kovarik beobachteten Werten überein. Die aus den Knickpunkten berechneten Werte entsprechen sowohl bei Wellish als auch bei Hrn. Loeb immer den gewöhnlichen Wg. Über *unsere* Deutung dieses Ergebnisses siehe unter 56 Schluß.

Hr. Loeb knüpft die weitere Deutung dieser Erscheinung an eine von J. J. Thomson[2]) gemachte Annahme, wobei die gewöhnlich beobachtbare Wg. von etwa $2\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ monomolekularen Trägern zugeschrieben wird. Bevor ein Elektron sich an ein Gasmolekül anlagere, müsse es dieses im Durchschnitt n-mal treffen und erst beim nächstfolgenden Zusammenstoß fände ein dauerndes Festhaften des Elektrons statt, mit dem Ergebnis eines monomolekularen Trägers. So würde es sich erklären, daß mit abnehmendem Drucke die unteren Kurvenstücke immer mehr in Erscheinung treten, während die Knickpunkte von Trägern herrührten, die in der Hilfskammer genügend Zeit hatten, sich anzulagern.

---

1) L. B. Loeb, Phys. Rev. 17. S. 89. 1921.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 30. S. 321. 1915.

Aus seinen Beobachtungen sucht Hr. Loeb die Zahl n für Luft zu berechnen und hat dies auch für eine Reihe anderer Gase durchgeführt[1]); doch sind sowohl die Ergebnisse dieser Berechnungen als auch die Hilfsannahmen, zu denen man gezwungen ist, um in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu bleiben, sehr unbefriedigend. Man kann Hrn. Loeb durchaus nicht zustimmen, wenn er seine Beobachtungen als „einen quantitativen Beweis für die Richtigkeit der Thomsonschen Theorie von der Natur der Träger" hinstellt; dazu sind die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung zu groß. Er läßt auch selbst bald nachher bei anderer Gelegenheit[2]) stärkere Zweifel an der Annahme aufkommen, daß die gewöhnlichen Träger monomolekular seien.

46. Was die *positiven Träger* anbelangt, so hatte Todd[3]) deren Wg. bei kleinen Drucken genauer untersucht und eine ähnliches Verhalten wie bei den negativen Trägern gefunden, indem auch ihre Wg. bei tiefen Drucken (in diesem Fall allerdings erst unterhalb etwa 1 mm Hg) schließlich anfing plötzlich stark zu steigen. Demgegenüber hatte Wellish gefunden, daß bei den positiven Trägern bis herab zu den tiefsten Drucken die Wg. stets umgekehrt proportional mit dem Druck zunahm. Eine Aufklärung dieses Widerspruchs liegt bis heute nicht vor.

47. Der *Einfluß der Temperatur auf die Wg.* ist zum ersten Male von Philipps[4]) näher untersucht worden. Er fand in dem von ihm verwandten Temperaturbereich, der sich von 94° bis 411° abs. erstreckte, direkte Proportionalität der Beweglichkeit mit der abs. Temperatur. Nur bei tiefen Temperaturen traten Abweichungen auf. So ist bei 94° die Beweglichkeit nur halb so groß, als man nach direkter Proportionalität erwarten sollte. Nach Sutherland[5]) werden die Philippsschen Beobachtungen viel besser wiedergegeben durch die Gleichung

$$\omega = A \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C}{T}}$$

1) L. B. Loeb, Phil. Mag. **43**. S. 229. 1922; Proc. Nat. Acad. Sc. **9**. S. 335. 1923; H. B. Wahlin, Phys. Rev. **19**. S. 174. 1922.
2) L. B. Loeb, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**. S. 44. 1924.
3) A. Todd, Phil. Mag. **22**. S. 791. 1911; **25**. S. 163. 1913.
4) Philipps, Proc. Roy. Soc. **78**. S. 167. 1906.
5) W. Sutherland, Phil. Mag. **18**. S. 341. 1909.

wobei A eine Konstante und C die Sutherlandsche Konstante der inneren Reibung bedeutet. Diese Beziehung aber ist, wie wir unter 27 hergeleitet haben, dieselbe, wie die aus der Lenardschen Wg.-Formel folgende Abhängigkeit für die Wg. von der Temperatur.

Zu nicht ganz übereinstimmenden Ergebnissen kommt Kovarik.[1]) Wenn wir die von ihm bei einem bestimmten Druck und bestimmter Temperatur für die negativen Träger beobachteten Beweglichkeiten nach der Lenardschen Wg.-Formel auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur umrechnen, so findet man, daß in der Gegend der Zimmertemperatur die umgerechnete Wg. etwas zunimmt und erst bei höheren Temperaturen sich einem Grenzwert zu nähern scheint, der etwa bei 2,9 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ liegt. Bei sehr tiefen Temperaturen (−180°) nimmt die Wg. in Übereinstimmung mit Philipps auffallend niedere Werte an.

Will man aus diesen und den eigenen Beobachtungen Schlüsse ziehen über die Abhängigkeit der Wg. von der Temperatur, so ist dabei wohl zu beachten, daß möglicherweise mit der Temperatur sich auch der Trägerradius änderte, wodurch ein Einfluß der Temperatur auf die Wg. unveränderter Träger vollkommen verdeckt werden könnte. Sowohl bei unseren Reinheitsversuchen, wie in den Beobachtungen von Philipps, wo offenbar viel Dämpfe vorhanden waren, ergeben sich, wenn man die beobachteten Werte mit Hilfe der Lenardschen Wg.-Formeln auf Zimmertemperatur umrechnet, immer dieselben Werte für die Wg. Wir haben hier offenbar etwas Ähnliches vor uns wie beim Einfluß des Trägeralters auf die Wg., der auch weder im reinsten Gase noch bei Gegenwart vieler Dämpfe beobachtbar war. Man wird daher nicht fehl gehen, aus der Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen über den Temperatureinfluß zu schließen, daß *bei konstantbleibendem Trägerradius die Beweglichkeit sich der Lenardschen Wg.-Formel entsprechend mit der Temperatur ändert.* Sind nur äußerst wenig Dämpfe vorhanden (wie in den Beobachtungen Kovariks und bei meinen eigenen unter 27 mitgeteilten Beobachtungen), dann nimmt mit steigender Temperatur die Wg. infolge Verkleinerung des Trägerradius etwas zu, nähert

1) A. F. Kovarik, Phys. Rev. **30**. S. 415. 1910.

sich aber bald einem Grenzwert. Bei den sehr tiefen Temperaturen findet offenbar Kondensation auf den Trägern statt, so daß der Trägerkomplex stark an Größe zunimmt.

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Untersuchungen lassen die Beobachtungen von Hrn. Erikson[1]) überhaupt keinen Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit erkennen, ohne daß für dieses nach aller Erfahrung bedenkliche Ergebnis eine Erklärung vorhanden wäre. Erst bei sehr tiefen Temperaturen findet auch er merklich niedrigere Werte.

48. Während fast alle Beobachter sowohl bei den positiven wie bei den negativen Trägern immer nur eine einzige Beweglichkeit gefunden hatten, ist zum ersten Male von Hrn. Haines[2]) bei Wasserstoff die *gleichzeitige Gegenwart* von vier *verschiedenen Gruppen* aber auch nur der negativen *Träger* angegeben worden.

Ähnliche Ergebnisse hat für Luft und für Träger beiderlei Zeichens vor allem Hr. Nolan[3]) erhalten. Er findet in mehreren Arbeiten, daß die Beweglichkeitskurven für die Träger beiderlei Zeichens auch in besonders getrockneter Luft deutlich ausgeprägte Knickpunkte aufweisen, die auf das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer konstanter Trägergruppen schließen lassen sollen. Die größten von Hrn. Nolan beobachteten Wg. sind 24 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Demgegenüber haben die eingehenden Untersuchungen der Herren Busse[4]) und Blackwood[5]) gezeigt, daß unter reinen Versuchsbedingungen keinerlei Anzeigen für das Auftreten verschiedener Trägergruppen zu erhalten sind. Ebenso haben auch meine Beobachtungen *nie mit Sicherheit Knickpunkte in den Beweglichkeitskurven erkennen lassen* (26). Wenn solche auftraten, so waren sie immer auf Unregelmäßigkeiten der Elektrometeranordnung zurückzuführen. Vollends war es, wie allen anderen Beobachtern, auch mir gänzlich unmöglich, in Luft größere Wg. als etwa 2,5 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ zu erhalten. Nur insofern stimmen meine

1) H. A. Erikson, Phys. Rev. **3.** S. 157. 1914.
2) W. B. Haines, Phil. Mag. **30.** S. 503. 1915; **31.** S. 339. 1916.
3) I. Nolan, Proc. Irish. Acad. **33.** A. 10. 1916; **35.** A. 38. 1920; **36.** A. 31. 1922; **74.** 1923; Phys. Rev. **24.** S. 16. 1924.
4) W. Busse, Diss. Heidelberg 1924; Ann. d. Phys. **76.** S. 493. 1925.
5) O. Blackwood, Phys. Rev. **16.** 1920; **20.** S. 499. 1922.

Beobachtungen mit denen von Hrn. Nolan überein, als auch sie bei den positiven Trägern unter geeigneten Bedingungen die gleichzeitige Gegenwart langsamerer Träger erkennen lassen (26, 39).

Es seien hier noch Beobachtungen von Hrn. Wahlin[1]) erwähnt, deren Deutung allerdings fraglich ist. Auch er glaubt, nach der Wechselstrommethode in den Beweglichkeitskurven der positiven Träger in getrockneter Luft Knickpunkte beobachtet zu haben und gibt für die zugehörigen Wg. an:

$$w_- = 1{,}89 \quad 1{,}57 \quad 1{,}35 \quad 1{,}20 \quad 1{,}10 \quad 0{,}97 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} .$$

Noch größere Wg. als $1{,}89 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ konnte auch dieser Beobachter nicht feststellen. Mit abnehmendem Trägeralter traten die kleineren Wg. mehr und mehr zurück. Die negativen Träger zeigten nichts von diesen Erscheinungen.

Nach alledem muß man wohl annehmen, daß *die Trägergrößen nicht auf konstant bleibende Trägergruppen verteilt sind.*

49. Es ist nun noch die vielbehandelte Frage des *Einflusses des Trägeralters* zu betrachten, worüber eine große Anzahl Veröffentlichungen aus der letzten Zeit vorliegen. Wir haben zunächst darauf hinzuweisen, daß ein Teil der Schlüsse aus diesen Beobachtungen nicht so neu ist, als es hingestellt wird. Wie schon oben bemerkt (42), ist *zum ersten Male von Hrn. Becker*[2]) *im Jahre 1911* der Einfluß des Trägeralters auf die Beweglichkeit näher untersucht worden mit dem Ergebnis, daß mit abnehmendem Trägeralter die Wg. der positiven und negativen Träger etwas zunahm. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte zehn Jahre später Hr. Erikson.[3]) Er fand mit Hilfe der Strömungsmethode, daß die Wg. der positiven und negativen Träger in Luft, unmittelbar nach ihrer Erzeugung gemessen, gleich groß ist und etwa $1{,}8 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ beträgt. Nach Bruchteilen von Sekunden aber sinkt die Wg. der positiven Träger auf $1{,}35 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ herab, während die der negativen Träger ihren Anfangswert immer beibehält.

1) H. B. Wahlin, Phil. Mag. **49**. S. 566. 1925.
2) A. Becker, Ann. d. Phys. **36**. S. 209. 1911.
3) H A. Erikson, Phys. Rev. **20**. S. 117. 1922; **24**. S. 502. 1924; **24**. S. 622. 1924; **26**. S. 465. 1925; **26**. S. 629. 1925.

Dieses Ergebnis ist dann auch auf andere Gase ausgedehnt worden. Zur Untersuchungen gelangten u. a. die in folgender Tabelle verzeichneten Fälle:

Tabelle 14

Natur der Träger	Wg. unmittelbar nach Bildung		Wg. kurze Zeit später	
	w_+	w_-	w_+	w_-
In Luft erzeugte Träger in Luft	1,87	1,87	1,86	1,87
„ O_2 „ „ „ O_2	1,87	1,87	1,86	1,87
„ N_2 „ „ „ N_2	1,87	1,87	1,86	1,87
„ CO_2 „ „ „ Luft	1,87	1,87	1,86	1,87
„ Ar „ „ „ Luft	1,87	1,87	1,86	1,87
„ H_2 „ „ „ Luft	1,87	2,05	1,86	2,05

Die Beobachtungen waren unabhängig davon, ob die Träger durch α- oder γ-Strahlen erzeugt wurden, oder ob die Träger von einem glühenden Platindraht ausgingen. Auch war es gleichgültig, ob man gewöhnliche Zimmerluft oder besonders getrocknete Luft zur Untersuchung verwandte. Nur bei Wasserstoff war auch die anfängliche Wg. der positiven Träger etwas kleiner, als die der negativen Träger.

Fast gleichzeitig mit Hrn. Erikson gelangte Hr. Wahlin[1]), der die Beweglichkeit nach der Wechselstrommethode bestimmte und seine Träger in einer Hilfskammer erzeugte, zu denselben Ergebnissen für Luft und konnte sie später auch auf die einatomigen Edelgase ausdehnen. Gegen die Zuverlässigkeit der Beobachtungen von Hrn. Wahlin hat Hr. Loeb[2]) Einspruch erhoben, indem er glaubte, darauf hinweisen zu müssen, daß möglicherweise infolge von Kraftliniendurchgriff der Einfluß einer Änderung der Spannung in der Hilfskammer die Beobachtungsergebnisse Hrn. Wahlins nur vortäuschte. Bei den Untersuchungen von Hrn. Loeb[3]) ist dieser Einfluß allerdings recht beträchtlich, doch betont Hr. Wahlin[4]), daß bei seinen Untersuchungen eine Täuschung durch derartige Mängel ausgeschaltet war.

Auch in Ätherdampf hat man eine allerdings nur sehr ge-

1) H. B. Wahlin, Phys. Rev. 20. S. 267. 1922; Proc. Nat. Acad. Sc. 10. S. 475. 1924.

2) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 428. 1925.

3) L. B. Loeb, Journ. Frankl. Inst. Dez. 1923. 771.

4) H. B. Wahlin, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 606. 1925.

ringe Änderung der Beweglichkeit der positiven Träger festzustellen geglaubt.[1]) Für ungealterte positive und negative Träger ist die Wg. gleich groß und beträgt $0{,}22 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während sie für gealterte positive Träger nur $w_+ = 0{,}195 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ beträgt. Es scheint mir zweifelhaft, ob eine solch geringe Änderung mit dieser Genauigkeit überhaupt feststellbar ist oder nicht innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. (Über den Wert und die Zuverlässigkeit solcher mit dem Anscheine größter Genauigkeit bestimmter Zahlenangaben dieses selben Beobachters vgl. auch unter 50, S. 69.)

Die Herren Erikson und Loeb erklären ihre Beobachtungen dahin, daß sie die unmittelbar nach Bildung der Träger gemessenen und für beide Zeichen gleich große Wg. monomolekularen Trägern zuschreiben. Während die negativen Träger auch in der Folgezeit immer monomolekular bleiben sollen, lagere sich der positive Träger bald nach seiner Bildung an neutrale Gasmoleküle an, wodurch seine Wg. von 1,8 auf $1{,}35 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ herabgesetzt werde.

Alle diese Beobachtungen widersprechen an sich unseren Erfahrungen über die Wg. von El-Trägern nicht. Daß auch in getrockneten Gasen ein Einfluß des Trägeralters auf die Wg. beobachtet wurde, läßt nach unseren Ergebnissen erkennen, wie wenig wirksam die benutzte Reinigung gewesen sein muß. Gerade dieses Beispiel zeigt auch, wie wenig Wert bei all diesen Arbeiten, obgleich sie *nach* den wegweisenden Untersuchungen der Herren Lenard und Ramsauer und von Hrn. Becker erschienen sind, auf restlose Beseitigung aller Dampfspuren gelegt worden ist, obwohl doch gerade dies nach den Ergebnissen der soeben genannten Arbeiten die erste Grundforderung zu einem Weiterschreiten in der Erkenntnis der Natur der gewöhnlichen El-Träger gewesen wäre. Die Abnahme der Wg. der positiven Träger ist nach unseren Ergebnissen nur durch *Anlagerung an Dampfmoleküle und nicht durch Anlagerung an neutrale Gasmoleküle* zu erklären (40).

In voller Übereinstimmung mit unserer Erfahrung, daß die *Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter nicht mehr beobachtbar ist, wenn sehr viele Dampfmoleküle zugegen sind*, stehen die

1) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 428. 1925.

Beobachtungen von C. T. R Wilson[1]) über die Dampfkondensation an El-Trägern. Hr. Wilson fand, daß die zur Nebelbildung notwendige Übersättigung *unabhängig* ist von der Zeit, die zwischen Erzeugung der Träger und der Hervorbringung der Übersättigung verstreicht, was anzeigt, daß die Kerne, an denen Kondensation immer stattfindet, in beiden Fällen von gleicher Größe sind.

50. Schließlich gehört hierher auch die „*Theorie*" Hrn. Loebs[2]), welche versucht, die Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu deuten. Hr. Loeb geht dabei aus von der Annahme, daß ein geladenes Molekül Fernkräfte auf benachbarte neutrale Gasmoleküle ausübe. Dadurch erscheint die freie Weglänge der Träger verkürzt gegenüber der freien Weglänge ungeladener Gasmolekle. Die Größe dieser Verkürzung hat J. J. Thomson[3]) unter der Annahme eines bestimmten Kraftgesetzes zwischen dem geladenen Molekül und den ungeladenen Nachbarmolekülen jüngst neu berechnet. Setzt man den dabei gewonnenen Ausdruck für die freie Weglänge der Träger in die von Langevin angegebene Wanderungsformel ein, so erhält man nach einigen Umformungen für die Wg. eines Trägers in einem Gas von der Dielektrizitätskonstante ε und dem Molekulargewicht M beim Drucke p die Beziehung

$$w = \frac{A\sqrt{\frac{1+b}{b}}}{\frac{p}{760}\sqrt{(\varepsilon-1)M}}$$

wobei A eine Konstante und b das Verhältnis der Trägermasse zur Masse eines Gasmoleküls bedeutet. Hr. Loeb kommt somit zu folgenden bemerkenswerten Folgerungen: Die Beweglichkeit ändert sich umgekehrt proportional mit dem Druck. Sie ist außerdem völlig unabhängig von der Temperatur. Auch der Einfluß der Masse des Trägers auf die Wg. ist sehr gering. In den extremsten Fällen würden sich die Wg. wie 1,4 : 1 verhalten. Da außerdem in dem obigen Ausdruck der Trägerradius überhaupt nicht vorkommt, so *muß er schließen, daß,*

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 193. S. 289. 1900; Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 277. 1912.

2) L. B. Loeb, Phil. Mag. 48. S. 446. 1924.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. S. 342. 1924.

abgesehen von dem geringen Einfluß der Trägermasse, *es unmöglich sei, aus Beweglichkeitsmessungen etwas über die Natur der Träger auszusagen.*

Hierzu wäre *folgendes zu bemerken*: ist schon die Ausgangsgleichung, die Hr. Loeb seinen Betrachtungen zugrunde legt, *die Langevinsche Wg.-Formel*, wie von anderer Seite gezeigt worden ist[1]), *unzutreffend* infolge nachgewiesener Mängel in ihrer Herleitung und zweifelhaft in ihren Grundlagen, so ist aber außerdem auch nicht einzusehen, wie Hr. Loeb dazu kommt, seine Folgerungen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu finden. Dies gilt vor allem in bezug auf die Abhängigkeit der Wg. von der Temperatur. Hier schreibt Hr. Loeb den nach meinem Empfinden weniger sorgfältig durchgeführten Beobachtungen von Hrn. Erikson große Genauigkeit zu, ohne auf die anderen, widersprechenden Beobachtungen gebührend Rücksicht zu nehmen (vgl. u. 47). Die Alterungserscheinungen führt Hr. Loeb lediglich auf Wirkung des Massenfaktors $\sqrt{\frac{1+b}{b}}$ zurück.

Steht somit die „*Theorie*" Hrn. Loebs in mancher Hinsicht *in Widerspruch mit der Erfahrung*, so muß es als ein Zufallsergebnis betrachtet werden, wenn sie in bezug auf den Absolutwert der Wg. in verschiedenen Gasen und Dämpfen angenähert richtige Werte ergibt.[2]) Indessen ist auch hier bei näherem Zusehen die Übereinstimmung recht dürftig. So *berechnet* Hr. Loeb z. B. für die Wg. in Luft $w_- = 1{,}12\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Die von uns beobachteten Wg. sind demgegenüber etwa doppelt so groß. Hr. Loeb selbst *beobachtete* in einer eigens diesem Zwecke gewidmeten *früheren* Veröffentlichung[3]) als Absolutwert der Wg. der negativen Träger in Luft $w = 2{,}18 \pm 0{,}04\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während er in einer *nach* Veröffentlichung seiner „Theorie" erschienenen Arbeit[4]) einen erheblich

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**. S. 665. 1920; H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **62**. S. 358. 1920; Jb. d. Radioaktiv. u. Elektr. **18**. S. 201. 1921. Man beachte auch die dort (S. 213) sich findende Bemerkung zu Hrn. Loebs Folgerungen aus seinen Beobachtungen über die Wg. bei sehr hohen elektrischen Feldstärken (Loeb, Phys. Rev. **8**. S. 633. 1916).

2) L. B. Loeb, Phil. Mag. **49**. S. 517. 1925.

3) L. B. Loeb, Journ. Frankl. Inst. S. 537. Okt. 1923.

4) L. B. Loeb u. M. F. Ashley, Proc. Nat. Acad. Sc. **10**. S. 351. 1924.

kleineren Wert findet, der dem von ihm theoretisch geforderten wesentlich näher kommt. Weshalb dieser zweite Wert kleiner ausfallen mußte, wäre erst noch aufzuklären. Da es sich jedoch hierbei um Untersuchungen in einem Luft-Ammoniakgemisch handelte, so liegt es eigentlich auf der Hand anzunehmen, daß Spuren von NH_3-Dämpfen, die nicht leicht restlos zu beseitigen sind, offenbar sehr nachteilig auf die Wg. in anscheinend reiner Luft eingewirkt haben. Auffallend ist noch, daß Hr. Loeb den von ihm früher mit dem Anspruch auf größte Genauigkeit festgestellten Absolutwert für die Wg. in Luft jetzt vollkommen verschweigt und kritiklos über ihn hinweggeht. In einer neuen, nur wenige Monate später erschienenen Veröffentlichung[1]) vermutet Hr. Loeb, daß *seine „Theorie"* wahrscheinlich *falsch ist.* In einer folgenden Arbeit[2]) über die Wg. in reinem HCl-Gas und HCl-Luftmischungen ergeben sich für den Verfasser anscheinend völlig neue Anhaltspunkte zur Annahme einer Komplexbildung der Träger. Uns sind diese Anhaltspunkte (bei Zusatz von HCl-Dämpfen zu reiner Luft wird die Wg. anfänglich viel stärker herabgesetzt als durch Änderung der Dichte irgendwie erklärbar ist) bereits bekannt, so daß wir nicht näher auf sie einzugehen brauchen. In seiner letzten mir bekannt gewordenen Veröffentlichung[3]) schließlich gelangt Hr. Loeb auf Grund neuer Überlegungen (die den Überlegungen zugrundeliegenden Tatsachen haben in der Zwischenzeit keinerlei Änderung erfahren, noch sind sie in irgendeiner Richtung hin wesentlich ergänzt worden) zur Ansicht, daß *der Trägerradius doch ein für die Wg. sehr maßgebendes Bestimmungsstück* ist. Seine frühere Theorie will er jetzt als „erste Annäherung und als einen wegen seiner Einfachheit und Freiheit von Annahmen interessanten Versuch" gelten lassen! —

V. Deutung der Versuchsergebnisse in Zusammenhang mit allem Bekannten

51. Die Kernfrage, um deren Beantwortung es sich bei der Deutung unserer Versuchsergebnisse dreht, ist die Frage nach dem Aufbau der gewöhnlichen El-Träger. Wenn man

1) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 428. 1925.
2) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 12. S. 35. 1926.
3) L. B. Loeb, Journ. Frankl. Inst. S. 279. März 1926.

mit Hilfe der Lenardschen Wg.-Formel (Gl. 4) für verschiedene Trägerradien die zugehörigen Wg. in Luft berechnet, so ergibt sich, daß *Wg., die auf monomolekulare Träger schließen ließen, nie mit Sicherheit beobachtet* worden sind und es ist das *wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen, daß trotz größter Sorgfalt und trotz aller darauf hinzielenden Bemühungen es auch in reinsten Gasen unmöglich war, wesentlich größere Wg. als man gemeinhin den El-Trägern in Luft zuschrieb, zu beobachten.* Die größten von uns gefundenen Wg. waren $w_- = 2{,}5 \frac{\text{cm}}{\text{se}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bzw. $w_+ = 2{,}00 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, was einem Trägerradius von 4,1 bzw. $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm entsprechen würde. Der *Trägerradius* erscheint also selbst im reinsten Gase *etwa dreimal so groß, als der Radius eines einzelnen Luftmoleküls.*[1])

52. Wir haben schon erwähnt, daß es nicht an Versuchen fehlte, diese erhebliche Größe des Trägerradius als nur scheinbar zu betrachten, indem man dem geladenen Molekül die Fähigkeit zuschrieb, über seinen gaskinetischen Querschnitt hinaus *elektrische Kräfte* auszuüben, welche neutrale Gasmoleküle merklich aus ihrer Bahn ablenken könnten und welche in unserer Wg.-Formel nicht berücksichtigt sind. Wären die Träger tatsächlich monomolekular, so würde der nach unserer Formel berechnete Trägerradius durch seinen Überschuß über den Molekülradius ein Maß dafür ergeben, wie weit sich diese Kräfte in die Umgebung des Moleküls hinaus merklich erstreckten.

Gegen diese schon sehr früh gemachte *Annahme elektrischer Fernkräfte* hat Hr. Lenard Bedenken geäußert[2]), indem er die Notwendigkeit ihrer Einführung durch keinerlei Anhaltspunkte begründet sah, so daß dieselbe als willkürlich erscheinen mußte. Hr. Lenard stützte sich dabei besonders auf die damals vorliegenden Erfahrungen an Kathodenstrahlen.[3])

---

1) Ähnliche Angaben für die kleinsten Träger in reiner Luft finden sich bereits bei Herrn Lenard (Ann. d. Phys. 41. S. 92. Tab. 4. 1913), doch sind die dortigen aus Zylinder- und Netzkondensatorbeobachtungen hergeleiteten Wg. zu hoch, was dort allerdings durch Benutzung der damals noch nicht aufs äußerste verfeinerten Wg.-Formel kompensiert ist.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 40. S. 393. 1913.

3) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. 1918. Verlag Winter, Heidelberg.

Heute ist unsere Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen Elektronen und neutralen Gasmolekülen weiter vorgeschritten. Es hat sich gezeigt[1]), daß freien Elektronen gegenüber bei gewissen Gasen die Kraftfelder eines Atoms bei bestimmten kleinen Geschwindigkeiten der Elektronen recht merklich über den gaskinetischen Querschnitt hinausreichen können. Es könnte somit die Annahme, daß ein geladenes Molekül infolge der von ihm ausgehenden elektrischen Kräfte einen vergrößerten Wirkungsradius gegenüber neutralen Molekülen besitzt, nicht mehr so unbegründet erscheinen. Doch ist dabei zu beachten, daß die soeben erwähnten vergrößerten Wirkungsquerschnitte der Gasmoleküle nur ganz bestimmten selektiven Geschwindigkeitsbereichen der Elektronen angehören, während außerhalb dieser Gebiete, bei kleineren Geschwindigkeiten die Gasmoleküle wieder vollkommen durchlässig werden für Elektronen. Da nun für die Größe der Ablenkung eines elektrisch geladenen Teilchens in einem elektrischen Felde allein die lebendige Kraft des Teilchens maßgebend ist, wie leicht einzusehen, so kann man leicht berechnen, daß ein negativ geladenes Luftmolekül, das sich mit derjenigen Geschwindigkeit bewegt, die ihm bei Zimmertemperatur zukommt, dieselbe Ablenkung im elektrischen Felde erfahren würde, wie ein mit ihm im Temperaturgleichgewicht sich befindendes freies Elektron, dessen Geschwindigkeit etwa 0,04 Volt wäre. Bei diesen kleinen Geschwindigkeiten aber sind die untersuchten Gase wieder nahezu vollkommen durchlässig für freie Elektronen, so daß gar keine Kräfte vom neutralen Molekül auf ein freies Elektron merklich werden. Setzt man an Stelle des eben gedachten Elektrons einen molekularen Träger desselben mit gleicher lebendiger Kraft, d. h. thermischer Geschwindigkeit, so dürften ebensowenig Kräfte merklich werden, soweit gegenwärtige Kenntnis geht.

53. Die Annahme von Fernkräften zur Erklärung der geringen Beweglichkeit der gewöhnlichen Elektrizitätsträger erscheint somit noch immer ungerechtfertigt. Überdies scheinen noch verschiedene *Gesichtspunkte dafür zu sprechen, daß die berechneten Träger* in der Tat *Komplexe einiger Gasmoleküle sind,*

1) Siehe den Beitrag von P. Lenard u. A. Becker über Kathodenstrahlen im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms, Bd. 14.

mindestens nahe von der Größe, welche die ohne Fernkräfte rechnende, von uns benutzte Gleichung angibt:

1. Wären die Träger in ganz reinen Gasen monomolekular, so müßte einem solchen Gebilde *eine* ganz bestimmte, leicht stets wieder auffindbare Wg. zukommen. Dies geht jedoch aus meinen Beobachtungen keineswegs hervor. Die bei verschiedenen Gasfüllungen erhaltenen *Wg. sind* vielmehr recht *uneinheitlich und schwanken zwischen gewissen deutlich als verschieden feststellbaren Grenzen hin und her*, so daß man durchaus nicht den Eindruck gewinnen kann, es handle sich hierbei immer um ein und denselben monomolekularen Träger. Diese Schwankungen, die sich zwischen etwa 2,00 und 2,5 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bewegen, deuten ohne Zweifel auf Anlagerungen.

2. Wenn man aus den in der Literatur sich findenden Angaben über die Wg. von El-Trägern in verschiedenen Gasen den zugehörigen Trägerradius berechnet, so kommt man zu folgendem Ergebnis, wobei die Wg. in N_2, H_2, Ar und He nicht dem reinen Gase entsprechen, sondern erhalten werden, wenn Spuren von O_2 zugegen sind.

Tabelle 14

Gas	Wg. in[1]) $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$		Mol.-Radius	Trägerradius cm ber. nach Gl. (4)		Multiplum des Mol.-Radius (neg. Träger)
	w_-	w_+	cm	R_-	R_+	
Luft	1,9	1,35	$1{,}55 \cdot 10^{-8}$	$4{,}67 \cdot 10^{-8}$	$5{,}83 \cdot 10^{-8}$	3,0
O_2	1,8	1,30	1,45	4,78	5,88	3,3
N_2	1,8	1,30	1,55	4,90	6,03	3,2
H_2	8,23	6,05	1,15	4,68	5,65	4,0
Ar	1,70	1,37	1,40	4,67	5,38	3,3
He	6,31	5,09	0,95	4,64	5,28	5,0
Cl_2	—	0,73	1,80	—	6,16	—
HCl[2])	0,55	0,65	1,80	9,00	8,21	5,0
CO_2	0,99	0,76	1,89	5,85	6,94	3,1
H_5H_{12}	0,45	0,38	2,25	7,78	8,66	3,4
C_2H_6O Äthylalkohol	0,35	0,35	1,80	10,91	11,10	6,0
$C_4H_{10}O$[2]) Äthyläther	0,22	0,19	2,40	11,83	12,92	4,9

1) Vgl. K. Przibram, a. a. O. Außerdem I. Franck, Jahrbuch d. Radioakt. 9. S. 235.

2) Vgl. L. B. Loeb, a. a. O.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß *in fast allen Gasen die* nach unserer Gleichung berechneten *Träger von nahezu gleicher Größe sind, obgleich die entsprechenden Molekülradien im Verhältnis 1:2 schwanken.* Eine Ausnahme macht nur CO_2, bei der die Trägerradien etwas größer ausfallen, während andererseits der Radius des Cl_2-Trägers mit den Radien der übrigen Gase übereinstimmt. Es erscheint mir daher zutreffender, *nicht zwischen Gasen und Dämpfen, sondern zwischen elementaren und zusammengesetzten Gasen zu unterscheiden.* Dann können wir sagen: alle elementaren Gase (Luft, O_2 . . . Cl_2) ergeben denselben einheitlichen Trägerradius, während die zusammengesetzten Gase (HCl, CO_2 usw.) größere Trägerradien ergeben, die außerdem für jedes Gas verschieden sind. Diese Tatsache läßt sich leichter verstehen, wenn man die gewöhnlichen El-Träger als Molekülkomplexe betrachtet. Man würde dann aus der obigen Tabelle weiter folgern, daß *in den verschiedenen elementaren Gasen die gewöhnlichen El-Träger alle einen nahezu einheitlichen Aufbau besitzen,* wobei offenbar O_2 und die zusammengesetzten Gase (solche waren in den zur Tabelle benutzten Untersuchungen sicherlich immer spurenweise zugegen) als Anlagerungsbestandteile eine wesentliche Rolle spielen. Diese letzteren vor allem besitzen in der Tat eine starke Anlagerungsfähigkeit, wie aus meinen Versuchen ohne allen Zweifel hervorgeht (37—42).

Viel schwieriger ist das Verständnis dieser Erscheinungen, wenn wir die gewöhnlichen El-Träger als monomolekular betrachten. Dann lehrt uns die letzte Spalte, daß wir z. B. He in eine Reihe stellen müßten mit den Dämpfen wie Alkohol bzw. Äther, wofür offenbar noch gar keine anderen Anhaltspunkte vorliegen.

3. Die Beobachtung hat ergeben, daß *die Wg. der El-Träger nahezu unabhängig ist von ihrer Masse.* Insbesondere bewegen sich in CO_2 bzw. H_2 erzeugte Träger mit genau und derselben Geschwindigkeit in Luft, wie Luftträger selbst. Wären die Träger monomolekular, so wäre diese Gleichheit wegen des Massenfaktors in der Wg.-Formel nicht zu verstehen, da dieser Faktor gerade bei kleinen μ-Werten, wie Spalte 2 der folgenden Tabelle zeigt, nicht unerheblichen Änderungen unterliegt.

Erst für $\mu > 0{,}9$ wird die Wg. unabhängig von der Trägermasse. Für einen monomolekularen CO_2-Träger in Luft aber

Tabelle 15

$\mu = \frac{M_t}{M_t + M}$	$\frac{3(1+\mu)\Omega\mu}{2\sqrt{\mu}(3+\mu)}$	Beispielfall
0,1	3,82	
0,3	2,02	
0,5	1,38	Monomolekulare Träger
0,7	1,046	
0,9	0,837	Gewöhnlicher El-Träger in Luft
1,0	0,750	Grobe Partikel

ist $\mu = 0{,}6$ und für einen H_2-Träger in Luft sogar nur 0,07. Es ist kein Anlaß anzunehmen, daß der Masseneinfluß auf die Wg. durch etwaige Fernkräfte wesentlich verändert würde.

4. Das Problem der *Dampfkondensation in Nebel- oder Tröpfchenform* hat durch die von der seitherigen Auffassung wesentlich abweichende Theorie Hrn. Lenards[1]) eine neue Behandlung erfahren, welche allen Beobachtungen auch in quantitativer Hinsicht vollkommen gerecht wird.[2]) Als Ursache für das Eintreten von Nebelbildung gelten hierbei unabdampfbare Kerne irgendwelcher Art, und es erscheint als Hauptbestimmungsstück für das Dampfspannungsgleichgewicht der Radius dieser Kerne. Wir haben dadurch ein Mittel in der Hand, aus den für das Eintreten von Nebelbildungen notwendigen Übersättigungen rückwärts auch wieder den Radius der im Dampfraum vorhandenen Kondensationskerne zu berechnen. Ob die Kerne geladen sind oder nicht, ist bei der neuen, völlig veränderten Grundauffassung des Kondensationsvorganges unwesentlich. *Als Kondensationskerne können auch die gewöhnlichen Elektrizitätsträger dienen.* Die dabei im Falle von Wasserdampf in Luft zur Nebelbildung notwendigen Übersättigungen betragen nach den eingehenden Untersuchungen von Hrn. Andrén[3]) bei den negativen bzw. positiven Trägern 1,72 bzw. 1,32, in voller Übereinstimmung mit den früheren Angaben des Hrn. Wilson.[4]) Aus diesen Beob-

1) P. Lenard, Probleme kompl. Moleküle. 1914. Verlag Winter, Heidelberg.

2) Vgl. P. Lenard, a. a. O. Teil III S. 85 und die weitere Untersuchung von L. Andrén, Ann. d. Phys. 52. S. 1. 1917.

3) L. Andrén, Ann. d. Phys. 52. S. 66. 1917.

4) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 193. S. 289. 1900; Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 277. 1912.

achtungsergebnissen berechnet Hr. Andrén mit Hilfe der neuen Theorie für die Radien der vorhandenen, zur Kondensation führenden Kerne (Träger) 6,4 bzw. $7{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm. Dabei ist noch zu beachten, daß der so „berechnete Kernradius stets auf einen Raum bezogen ist, der bereits Spuren desjenigen Dampfes enthält, um dessen Kondensation es sich handelt, denn es wird angenommen, daß der Kern schon die betreffenden kondensierbaren Moleküle als Anlagerung enthalte".[1]) Aus diesem Grunde muß die Gleichheit dieser Werte mit den in Tab. 14 aus den Wg. berechneten und für den vollkommen dampffreien Raum geltenden, daher etwas kleineren Trägerradien als völlig befriedigend bezeichnet werden.

Diese auch in quantitativer Hinsicht vollkommene Übereinstimmung der mehrfach bewährten, außerdem von Hrn. Andrén in seinen Versuchen auch besonders geprüften und bestätigt gefundenen Gleichung der Dampfkondensation an Kernen mit der Vorstellung, daß die gewöhnlichen El-Träger Molekülanhäufungen sind, ist ebenfalls eine starke Stütze für die Richtigkeit unserer Vorstellung von der Natur der El-Träger.

54. Kommen wir somit zur Auffassung, daß *die gewöhnlichen El-Träger aus einer Anhäufung mehrerer Moleküle bestehen*, so wird man als zunächst einfachste Möglichkeit annehmen, daß es gerade eine Molekülschicht ist, die sich um den Träger ausbildet. Die gewöhnlichen Träger würden demnach dreifachen Molekülradius besitzen. Da wir oben gefunden haben, daß die aus den Wg. ohne Rücksicht auf Fernkräfte berechneten Trägerradien etwa drei bis viermal so groß sind als der Radius eines einzelnen Moleküls, so sieht man unmittelbar ein, *daß Fernkräfte keinen großen Einfluß auf die Wg. besitzen können*. Nur der geringe, aus der Beobachtung folgende Überschuß über den dreifachen Betrag des Molekülradius könnte vielleicht auf sie zurückzuführen sein. Damit *soll aber nicht gesagt sein, daß auch der monomolekulare Träger*, solange er noch unangelagert ist, *keine Fernkräfte ausübe*[2]); doch werden diese keinen beobachtbaren Einfluß auf die Wg. besitzen, da, wie wir fanden, unter gewöhnlichen Verhältnissen der mono-

1) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. Teil II. S. 41. Anm. 71.

2) Vgl. hierzu die Bemerkung bei A. Becker, Ann. d. Phys. 81. S. 91. 1926, über den Durchgang von α-Strahlen durch Materie.

molekulare Träger sich sofort bei seinen nächsten Zusammenstößen mit Gasmolekülen anlagert. Ob beim Zustandekommen dieser Anlagerung Fernkräfte mitwirken, die vielleicht dem monomolekularen Träger merklich zugehören könnten, ist auch noch zweifelhaft, da dazu die bloßen Zusammenstöße ohne Fernkräfte genügen könnten.

55. Von großer Wichtigkeit ist die weitere Frage, welcher *Art diese von uns gefundenen Molekülkomplexe* sind. Man hat seither geglaubt, daß es in der Hauptsache Wassermoleküle seien, die sich an den monomolekularen Trägern anlagern, da der völlige Ausschluß von Wasserdampf stets sehr schwierig ist, doch ist dem, wie unsere Reinheitsversuche zeigen, offenbar nicht so. Die Komplexbildung geht auch vor sich, wenn jederlei Wasser- oder auch andere Dampfmoleküle von der Teilnahme völlig ausgeschlossen sind. Wir müssen daher annehmen, daß *die Gasmoleküle selbst sich zu größeren Gruppen zusammenlagern*, wobei wir als allein bindend für die Richtigkeit dieser Auffassung auf die Beobachtungsergebnisse in reinstem Stickstoff und das unter 41 Gesagte verweisen.[1])

56. Als *Gesamtbild* ergibt sich demnach aus den vorliegenden Beobachtungen:

Der ursprünglich monomolekulare positive oder negative Träger lagert *in Luft* — und zwar auch in H_2O-freier, die blankes Na nicht trübt — unmittelbar nach seiner Bildung Luftmoleküle (etwa 4—5) an, wodurch seine Wg. im reinsten Gase sofort auf $w_- = 2{,}4\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bzw. $w_+ = 2{,}0\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ sinkt. Sind, wie in den meisten Fällen, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen wurden, in dem untersuchten Gase noch Spuren von Dämpfen (z. B. Wasserdämpfe, die von den Glaswänden herrühren) vorhanden, so geht die Wg. der Träger beiderlei Zeichens auf etwa $1{,}8\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ zurück. Der dieser Wg. entsprechende Molekülkomplex muß einen gewissen stabilen Zustand besitzen, da er leicht immer wieder beobachtet werden kann. Sind nun neben geringen Spuren von Wasserdampf auch andere, organische Dämpfe vorhanden,

1) Vgl. hierzu und zum folgenden auch besonders P. Lenard, Probl. kompl. Mol. Teil III. S. 55ff., 1914, wo unsere Kenntnis über die Größe und Bildungsweise der gewöhnlichen El-Träger bereits eingehend behandelt ist; auch P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 94, 95. 1913.

so lagern sich diese vorzugsweise an die positiven Träger an (39, 40). Die dadurch hervorgerufene weitere Verminderung der Wg. der positiven Träger ist offenbar je nach Art der Dämpfe verschieden. Die in den gewöhnlichen Versuchen der Literatur fast immer vorhandenen Dämpfe von Fett und Kautschuk setzen die Wg. auf etwa $w_+ = 1{,}35 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ herab, während sie bei Gegenwart von z. B. Diazoessigsäure-äthylester-Dämpfen noch weiter herabsinkt (38). Läßt man mehr und mehr Wasserdampf zu, so geht jetzt auch die Wg. der negativen Träger zurück (25) und nimmt bei Gegenwart von gesättigtem Wasserdampf etwa den Wert $w_- = 1{,}4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ an (39).

Das Anwachsen der Träger zu ihrer endgültigen Größe geht im allgemeinen sehr rasch, offenbar gleich bei den nächsten Zusammenstößen vonstatten. In reinstem Gase ist, ebenso wie bei Gegenwart von sehr viel Dämpfen ein zeitlicher Verlauf der Alterung nicht beobachtbar (21, 24, 39). Dieser tritt vielmehr nur in einem gewissen mittleren Zustand der Unreinheit hervor, wo die fremden Moleküle noch spärlich im Gasraum zerstreut sind (42).

In *Stickstoff* sind die Verhältnisse ähnlich, nur mit dem wesentlichen Unterschied, daß dort, wenn nur N_2-Moleküle vorhanden sind, die Elektronen anscheinend dauernd freibleiben (35). Fügt man etwas Sauerstoff hinzu (36), dann gilt offenbar, was Hr. Lenard aus ähnlichen Beobachtungen dieser Art schon früher geschlossen hat[1]): einzelne O_2-Moleküle haben nicht die Fähigkeit, die von ihnen absorbierten Elektronen dauernd festzuhalten, sondern geben sie bei einem der nächsten Zusammenstöße mit N_2-Molekülen wieder ab. Erst wenn soviele O_2-Moleküle vorhanden sind, daß ein O_2-Träger, bevor er sein Elektron abgegeben hat, auch noch weitere O_2- oder andere besonders anlagerungsfähige Moleküle trifft, scheint jenes dauernde Festhalten des Elektrons stattzufinden. Wir stellen uns also mit Hrn. Lenard vor, daß absorbierte Elektronen an einzelnen Atomen oder Molekülen nicht gleich dauernd haften, daß sie aber mit mehreren Molekülen bestimmter Art leicht Gruppen ergeben, die dann verhältnis-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 53. 1913.

mäßig fest zusammenhalten. Die Knickpunkte in unseren Beweglichkeitskurven (Fig. 11) rühren von Trägern her, die in der Hilfskammer genügend Zeit und Gelegenheit hatten, zu einer größeren festen Gruppe anzuwachsen, während die unteren Schleifen jener Kurven durch Trägergruppen verursacht sind, die immer wieder in ihre Bestandteile zerfielen. Die Tatsache, daß man auch in Luft bei großen Verdünnungen ähnliche Erscheinungen beobachtet wie in reinem N_2, der mit Spuren von O_2 gemengt ist, zeigt, daß auch in Luft die Bildungsweise der Träger offenbar ganz dieselbe ist, wie im Stickstoff. Nur ist dort die Wahrscheinlichkeit, daß sich beständige Gruppen in gegebener Zeit bilden, wegen der viel größeren Zahl anlagerungsfähiger Moleküle im allgemeinen viel größer.

Das benutzte Quarzrohr mit den Quarzeinschmelzungen wurde von der Firma W. Ulbrich in Jena in sehr zufriedenstellender und zuvorkommender Weise geliefert. Die Poloniumpräparate stellte die Chininfabrik Braunschweig teilweise kostenlos für uns her, wofür wir auch hier Dank sagen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1922/23 bis Wintersemester 1926/27 auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Geheimrat Professor Dr. Lenard und Hrn. Professor Dr. A. Becker ausgeführt. Für die vielen Ratschläge und die stete Förderung, die mir zuteil wurde, möchte ich meinen sehr verehrten Lehrern auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

(Eingegangen 1. März 1927)

4. *Über die Natur der Phosphorionisation. II;* von *W. Busse*

Im I. Teil der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, daß die durch die langsame Oxydation des Phosphors erzeugte Leitfähigkeit im umgebenden Gase nicht auf lichtelektrischen Effekt durch die Lumineszenz des Phosphors zurückzuführen ist. Es wurde der Nachweis erbracht, daß die Ionenbildung nur teilweise an die unmittelbare Nähe der Phosphoroberfläche gebunden ist, sondern bei geringen Temperaturdifferenzen der Luft vielfach in größerer Entfernung vom Phosphor erfolgt, wenn die Oxydationsprodukte durch einen Luftstrom mitgeführt werden; eine besonders kräftige Ionisation trat auf, wenn die Temperatur des Luftstroms mit wachsender Entfernung vom Phosphor erheblich abnahm. Im Einklang mit diesen Befunden stand das Vorhandensein kontinuierlicher Größenbereiche bei verschiedenem Ionenalter. Mit Rücksicht auf das Verhalten der neutralen zur Anlagerung dienenden Phosphoroxyde läßt sich dies nur erklären durch die Annahme, daß die Ionen erst allmählich im Luftstrom entstehen. Weiter zeigte sich, daß die Beweglichkeiten beider Ionenarten teilweise verschieden ausfielen, bei den kleinsten im Gemisch vorhandenen Ionen übertraf die Beweglichkeit des negativen Ions die des positiven. Ferner wurde beobachtet, daß infolge geringer Temperaturdifferenzen die unter im übrigen konstanten Bedingungen vorhandene Ionenmenge in ganzzahliger Weise plötzlich sich änderte. An Hand der Kurvenaufnahmen ließ sich im einzelnen zeigen, daß eine in wechselnden Stufen erfolgende Dissoziation eines bei der Oxydation entstehenden Produktes derartige Umladungen hervorruft, bei welchen die Ionenzahl, wie auch die Ladung jedes einzelnen Ions sich ändern kann. Durch geeignete Annahmen über die Zahl der Elementarquanten der in verschiedenen Fällen vorhandenen Ionen gelang es zu zeigen, daß die angelagerte Masse proportional der Ionenladung zunimmt, und mit Hilfe dieses

Befundes ließ sich der Anlagerungsprozeß unter dem Einflusse der Ladung in feuchter und trockener Luft verfolgen und konnten über die Zahl der Elementarquanten wahrscheinliche Aussagen gemacht werden. Die positiven Ionen sind vorwiegend einfach geladen, doch kann ihre Ladung auch den vierfachen Betrag annehmen, die negativen Ionen sind vorwiegend mehrfach geladen, soweit aus den vorliegenden Daten hervorging, wahrscheinlich mit vier und auch mit sechs Elementarquanten.

Im vorliegenden II. Teil werden weitere experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, welche über den Verlauf des Dissoziationsprozesses und die Zahl der auftretenden häufigen und maximalen Ionenladungen näheren Aufschluß geben. Durch Ermittlung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur läßt sich, wie wir zeigen möchten, der Dissoziationsprozeß im einzelnen verfolgen. Auf Grund der gesammelten Resultate wird die chemische Natur des dissoziierenden Produktes zu ermitteln gesucht.

I. Die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur

Die bisher vorliegenden Daten über die Beziehung der Temperatur zu der erzeugten Ionenmenge waren spärlich. Allgemein bekannt ist, daß die Ionisation erst mit Beginn der mit Leuchten verbundenen Oxydation einsetzt. Nach Jungfleisch[1]) kommt die Ionenbildung in Luft unter 15° C zum Stillstand, nach Barus[2]) bei 7—8° C und ist noch eben vorhanden bei 9° C. Letzteres gilt für Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt; mit zunehmender Trockenheit der Luft und der Phosphoroberfläche endigt die Ionenbildung bei höherer Temperatur, bei Trocknung mit konz. Schwefelsäure bei max. 16 bis 17°. Schenck, Mihr und Banthien[3]) bemerken, daß schon bei geringen Temperaturdifferenzen erhebliche Zunahme der erzeugten Ionenmenge stattfindet. Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur im Gebiet zwischen 8 bis etwa 40°, der Entflammungstemperatur des Phosphors, fehlte bisher. Man

1) E. Jungfleisch, Compt. rend. **145.** S. 325. 1907.
2) C. Barus, Phil. Mag. **2.** S. 391. 1901.
3) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, Ber. d. D. Chem. Ges. **39.** S. 1506. 1906.

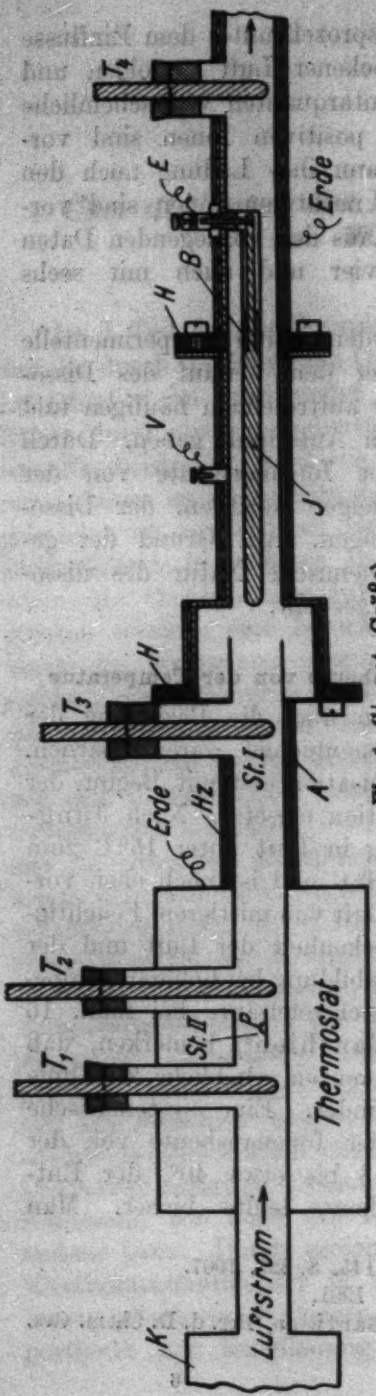


Fig. 1 (1/5 nat. Größe)

konnte vielleicht dadurch Aufschluß über die näheren Bedingungen des Ionisationsprozesses erwarten.

Versuchsanordnung: Die Messung der erzeugten Ionenmenge erfolgte, wie im I. Teil erläutert, mit Beckers Kondensator, dessen Außenzylinder Spannung erhielt. Die Empfindlichkeit des Binantelektrometers betrug $2 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil, die Kapazität des Systems wurde vergrößert und betrug 420 cm. Um dem Luftstrome eine beliebige und genügend konstante Temperatur erteilen zu können, war folgende Anordnung getroffen. Die Druckluft durchstrich ein sorgfältig gereinigtes, mit Cu-Spänen gefülltes, 2 m langes Cu-Rohr mit dem Durchmesser von 8 cm und der Wandstärke von 2 mm, welches, auf 2 Verbrennungsöfen gelagert, mit 45 Bunsenbrennern auf Grauglut erhitzt werden konnte. Es gelang so, der aus dem Rohr austretenden Luft jede erforderliche Temperatur zu erteilen. An das Cu-Rohr *K* schloß sich, um die Wärmezufuhr vom Cu-Rohr zum Kondensator zu regeln und die Temperatur der Luft und des Phosphors beliebig konstant halten zu können, ein Thermostat mit Wasserfüllung (*Th*), $12{,}5 \times 8 \times 6{,}5$ cm, geheizt mit Bunsenbrenner, wie in Fig. 1

skizziert. Die erwärmte Luft strömte durch das mittlere Messingrohr von 2 cm Durchmesser, das zwei seitliche Ansatzröhren, verschließbar durch mit Stanniol belegte Korken zum Einführen der Thermometer (T_1 und T_2) und des Phosphors P hat. Der Thermostat war direkt mit dem Kondensator verbunden. Da die Temperatur des Luftstroms schnell abfällt, wurde das zwischen Thermostat und Kondensator befindliche Rohrstück von 7 cm Länge und ebenso der Kondensator mit einer elektrischen Heizung *Hz* versehen, die mit Asbest *A* isoliert war. So gelang es, die Temperatur des Luftstroms vom Orte des Phosphors bis zum Austritt aus dem Kondensator beliebig konstant zu halten. Der Kondensator hat eine Hartgummi- *H* und Bernsteinisolation *B*. Der Außenzylinder erhält die Spannung *V*. Der Innenstab *I* ist mit dem Elektrometer *E* verbunden. Der Versuch erfolgte in der Weise, daß die Temperatur des Wasserbades stets wenige Grade unter der Temperatur gehalten wurde, welche die im Luftstrom befindlichen, durch die sämtlichen Rohre eingeführten Thermometer anzeigten. Ihre Temperatur zeigte somit die des Luftstroms an. Ein merklicher Strahlungseffekt durch das hocherhitzte Cu-Rohr auf die im Luftstrom befindlichen Thermometer war nicht vorhanden. Außerdem wurden kurz vor und hinter dem Kondensator Thermometer eingeführt (T_3 und T_4). Die Genauigkeit der Temperaturangaben beträgt einschließlich der Korrektur des herausragenden Fadens $\pm 0{,}3°$. Kurz hinter dem auf einem Deckglas lagernden Phosphor im Abstand von 1 cm wurde ein Thermometer von 5 mm Durchmesser angebracht. Die gleichmäßige Luftgeschwindigkeit von 16 cm/sec am Orte des Phosphors wurde dadurch nicht beeinträchtigt. Der Phosphor hatte somit stets die gleiche Temperatur wie die strömende Luft. Um zunächst möglichst konstante Ionisation zu erzielen, wurde die Luft mit $CaCl_2$ und H_2SO_4 getrocknet, entsprechend einer absoluten Feuchtigkeit von 0,005 bis 0,01 g/cbm, extrapoliert nach den Angaben von Daudt.[1]) Sonstige Einzelheiten der Anordnung (konstante Luftgeschwindigkeit, Dichtung der Glasrohre und Vermeidung von die Oxydation störenden Dämpfen) wurden bereits mitgeteilt.[2])

1) W. Daudt, Ztschr. f. phys. Chem. 106. S. 256. 1923.
2) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 262. 1926.

Gang der Messungen: Ohne Phosphor führte der Luftstrom auch bei Erhitzung des Rohres keine Ionen mit sich.

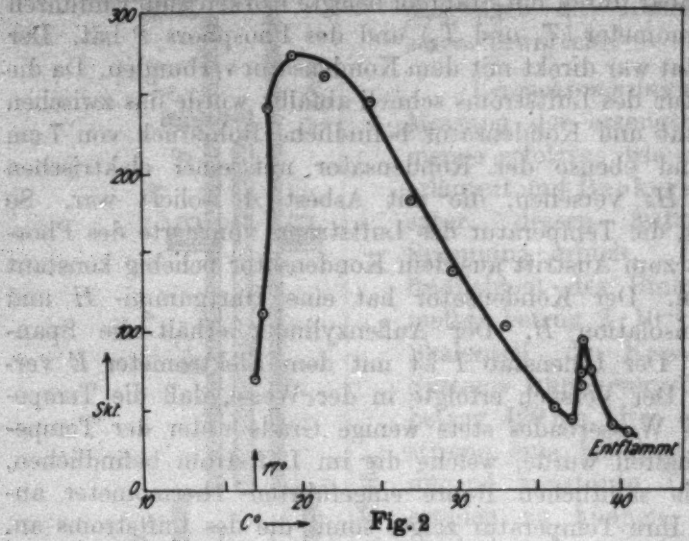


Fig. 2

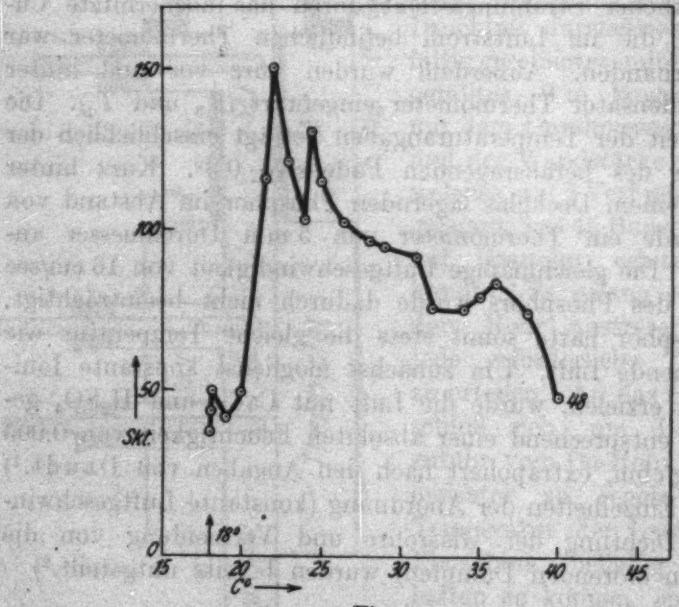


Fig. 3

Der Gang einer Messung war folgender. Der mit Filtrierpapier getrocknete Phosphor von Halbkugelform (Durchmesser

4 bis 6 mm im Mittel) wurde mittels Pinzette auf das Deckglas bei der jeweils herrschenden Zimmertemperatur gelegt und mittels Stoppuhr die in gleichen Zeiten (meistens 10 Sek.) erfolgende Aufladung gemessen. Die Spannung des Kondensators betrug 160 Volt, die zur Entladung aller Ionen genügten. Es erschien gleichgültig, welche Ionenart untersucht wurde, vorzugsweise wurde negative Ladung gemessen. Das Cu-Rohr und die übrigen Teile der Anordnung wurden allmählich erwärmt und in Distanzen von 1—3° wurde die Ionenausbeute bis nahe an 40° gemessen. Es erwies sich erforderlich, eine

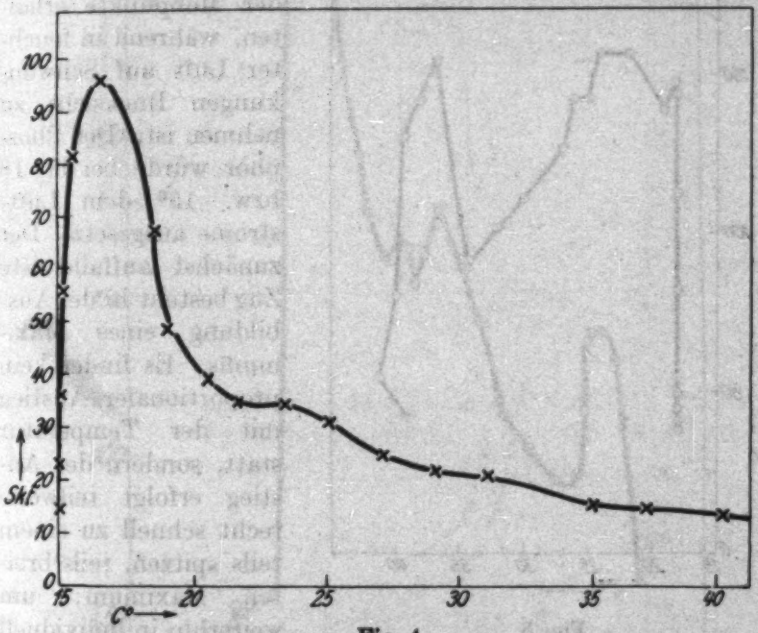


Fig. 4

größere Zahl solcher Messungen vorzunehmen, um die scheinbar sehr unregelmäßigen und undurchsichtigen Verhältnisse überblicken zu können.

Ergebnisse der Messungen: Es zeigte sich, daß die Ionenkonzentration bei steigender und fallender Temperatur einen grundverschiedenen Verlauf nimmt. Hauptsächlich wurde die Abhängigkeit bei steigender Temperatur verfolgt, weil die Mannigfaltigkeit der Kurvenbilder geradezu überraschend ist, während bei fallender Temperatur der Verlauf annähernd gleichmäßig ohne besondere Merkmale sich vollzieht.

Es werden daher zunächst bei steigender Temperatur erhaltene, charakteristische Messungen mitgeteilt, welche die Einflüsse von Feuchtigkeit und Temperatur besonders deutlich erkennen lassen. Es seien zunächst die allgemeinen Gesichtspunkte an den Kurven Fig. 2—4 erläutert. In getrockneter Luft ist die Lage der einzelnen Meßpunkte, die trotz kontinuierlich variabler Temperatur praktisch bei jeweils während 10 Sek. konstanter Temperatur erhalten wurden, durch den vorhandenen Temperaturgrad gegeben und die richtige Kurve wird durch Verbindung der Meßpunkte erhalten, während in feuchter Luft auf Schwankungen Rücksicht zu nehmen ist. Der Phosphor wurde bei 17, 18 bzw. 15° dem Luftstrome ausgesetzt. Der zunächst auffallendste Zug besteht in der Ausbildung eines Maximums. Es findet kein proportionaler Anstieg mit der Temperatur statt, sondern der Anstieg erfolgt teilweise recht schnell zu einem teils spitzen, teils breiten Maximum, um weiterhin in individuell verschiedener Weise abzunehmen. Ein sehr kontinuierlicher Verlauf geht aus Fig. 4 hervor. Ausnahmsweise wurde die positive Ladung verfolgt.[1]) Die Kurven Fig. 2 und 3 zeigen neben dem ersten Maximum noch zwei kleinere Maximalwerte, wie auch an den folgenden Kurven wiederholt auffällt. Oft bildet sich kurz vor der Entflammungstemperatur zwischen 35—40° noch eine verschieden hohe Spitze, wie deutlich an Fig. 2 und 3 zu sehen ist.

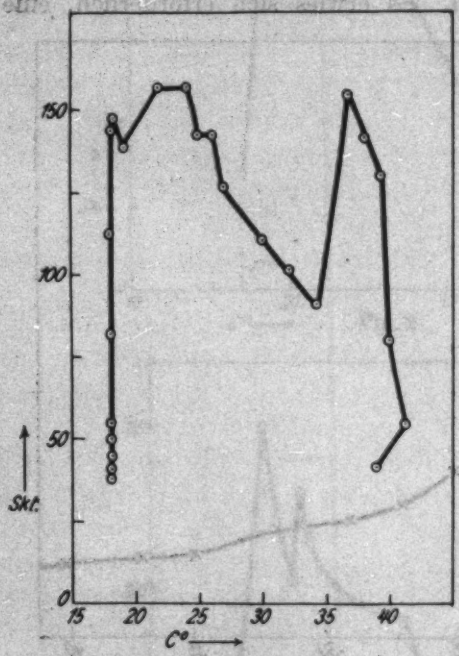


Fig. 5

1) *Im folgenden wird positive Ladung mit* (×), *negative Ladung mit* (⊙) *bezeichnet.*

Über einen etwaigen Einfluß der Oberflächengröße des Phosphors auf die Gestaltung der Kurven ist folgendes zu sagen. Mit zunehmender Größe steigt zwar bei konstanter

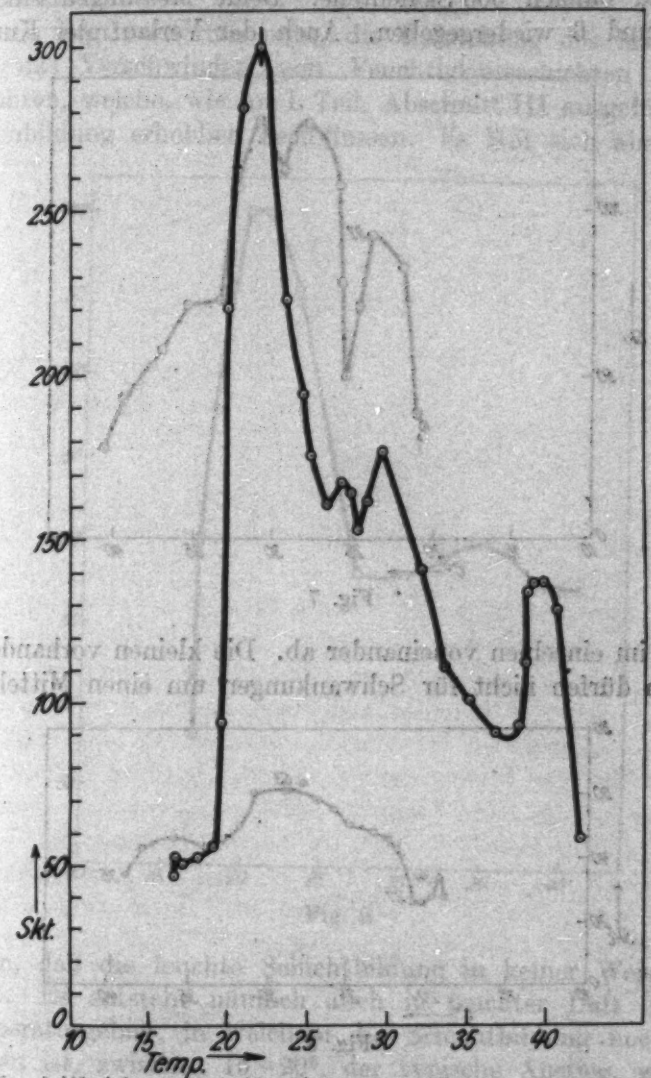


Fig. 6

Temperatur auch die Ionenkonzentration an, da die Ionisation der Oxydation parallel geht. Die Höhe des Temperaturmaximums ist aber von der Oberflächengröße innerhalb be-

stimmter Grenzen unabhängig. Wiederholt gaben gleich große Phosphore erheblich verschiedene Aufladung, so gab derselbe Phosphor bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen im Maximum 157 und danach 300 Skalenteile. Beide Messungen sind in Fig. 5 und 6 wiedergegeben. Auch der Verlauf der Kurven

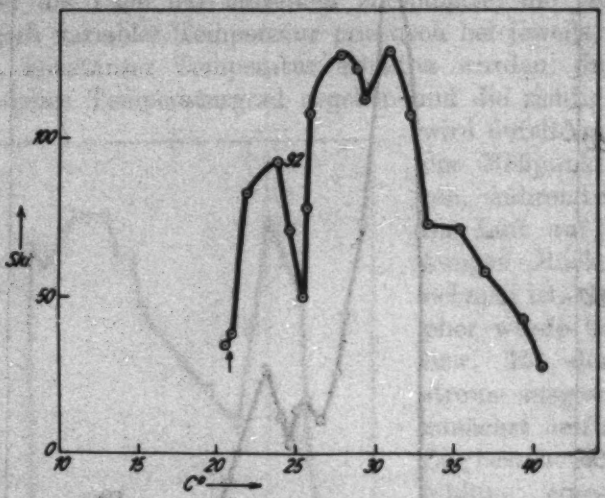


Fig. 7

weicht im einzelnen voneinander ab. Die kleinen vorhandenen Spitzen dürfen nicht für Schwankungen um einen Mittelwert

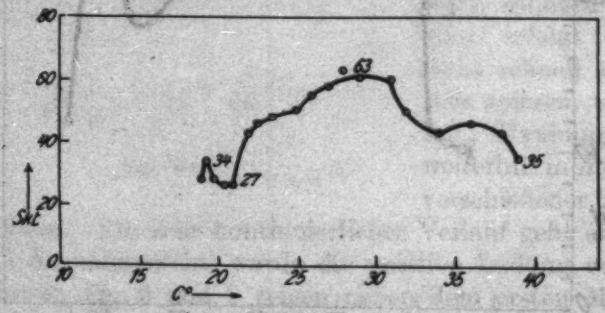


Fig. 8

gehalten werden. Beachtenswert ist die unterschiedliche Höhe der Höcker nahe an 40°, von denen jener in Fig. 5 die Höhe der Hauptspitze erreicht. Im anderen Falle gab ein Phosphor 127 und danach 63 Skalenteile (Fig. 7 und 8). Die Kurven der Fig. 7 und 8 sind gänzlich verschieden. Der tiefe Ein-

schnitt bei 25° in Fig. 7 fällt besonders auf. Danach dürfen wir schließen, daß die Ausbildung des Maximums mit der Oberflächengröße des Phosphors in keinem inneren Zusammenhange steht.

Es liegt weiterhin nahe, die Entstehung des Maximums auf das Verschwinden von Feuchtigkeitsschichten zurückzuführen, welche, wie im I. Teil, Abschnitt III ausgeführt, die Ionenbildung erheblich beeinflussen. Es läßt sich aber leicht

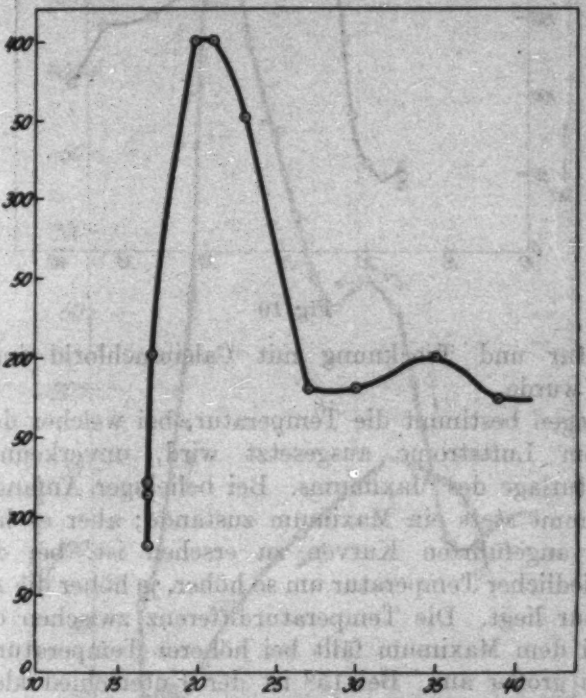


Fig. 9

zeigen, daß die feuchte Schichtbildung in keiner Weise mitwirkt. Es entsteht nämlich auch in feuchter Luft in dem Temperaturgebiet, in welchem die Schichtbildung noch vorhanden ist, zwischen 15—20°, der typische Anstieg, wie aus Fig. 9 hervorgeht. Ebenso zeigt sich kein Unterschied (Fig. 10), wenn der Phosphor vor Einführung in den getrockneten Luftstrom mehrere Tage unter Lichtabschluß mit Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Infolge der intensiven Trocknung der Phosphoroberfläche setzt die Ionisation erst bei 16,8° ein. Auch der

Abfall der Kurven bei höherer Temperatur spricht gegen das Mitwirken feuchter Schichten. Andernfalls wäre ein Anstieg zu konstant bleibendem Werte zu erwarten, wie bei konstanter

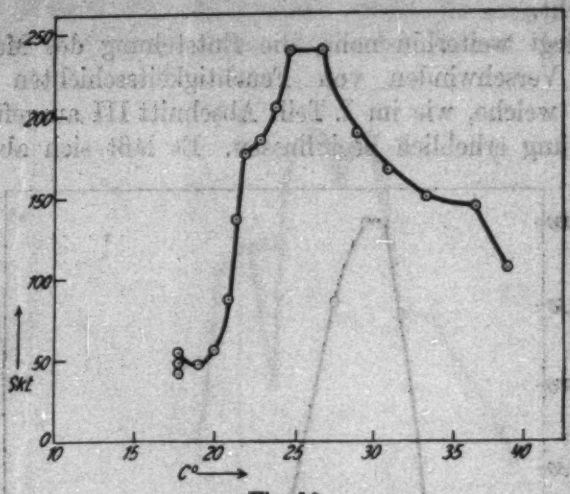


Fig. 10

Temperatur und Trocknung mit Calciumchlorid im I. Teil erhalten wurde.

Dagegen bestimmt die Temperatur, bei welcher der Phosphor dem Luftstrome ausgesetzt wird, unverkennbar die Temperaturlage des Maximums. Bei beliebiger Anfangstemperatur kommt stets ein Maximum zustande; aber es liegt, wie aus den angeführten Kurven zu ersehen ist, bei durchaus unterschiedlicher Temperatur um so höher, je höher die Anfangstemperatur liegt. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Maximum fällt bei höherer Temperatur im allgemeinen größer aus. Bei 15° ist der Unterschied kleiner als bei 20°, wo er etwa 10° beträgt, wie die Tabelle 1 verdeutlicht.

Tabelle 1

Temperatur		Differenz	Temperatur		Differenz
Anfang	Maximum		Anfang	Maximum	
13	18,5	5,5	19	29	10
15	15,5	0,5	20	30	10
16	22	6	20,6	32	11,4
17	18,5	1,5	20,6	29	8,4
17,8	22	4,2	21	29	8
18	22	4	31,5	37	5,5

Ferner nimmt die Steilheit und Höhe mit steigender Temperatur ab. Das steilste Maximum wurde bei der in getrockneter Luft niedrigst möglichen Anfangstemperatur von 13° erhalten, wie aus Fig. 11 hervorgeht. Oberhalb 30° ist dem gegenüber

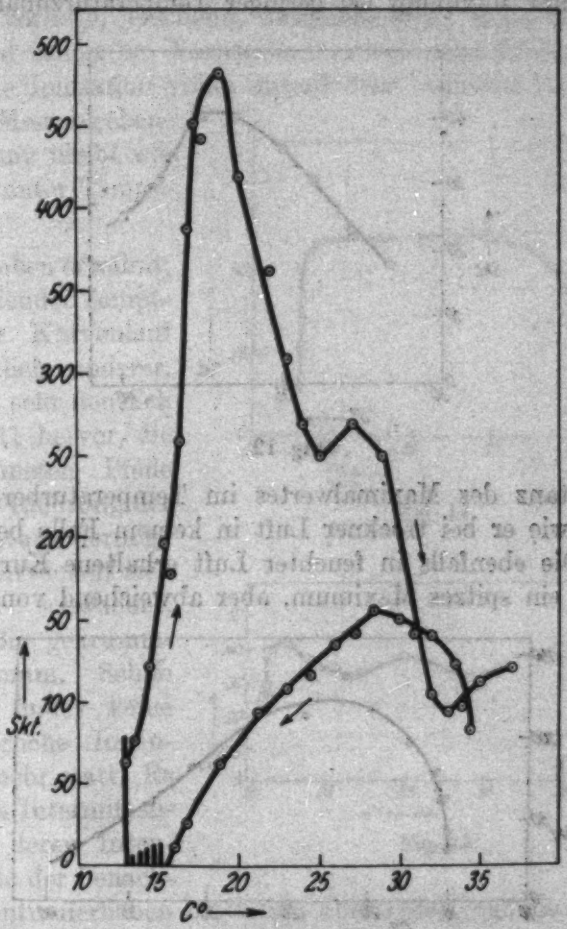


Fig. 11

die Entwicklung sehr schwach (Fig. 12), auch die Unregelmäßigkeit der Kurvenform schwindet.

Schließlich ist noch ein deutlicher Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft vorhanden. In feuchter Luft fallen die Kurven gleichmäßiger aus als in getrockneter Luft. Die oben vorhandenen scharfen Spitzen und Einschnitte fehlen. Dies zeigt sich schon bei Trocknung mit Calciumchlorid (Fig. 13),

ebenso bei der in gewöhnlicher Zimmerluft erhaltenen Kurve Fig. 14. Die Höhe der Aufladung fällt entsprechend der im I. Teil diskutierten hemmenden Wirkung geringer aus. Zwei Umstände fallen an letzter Kurve besonders auf, der schnelle Anstieg zum Maximum bei geringer Temperaturzunahme und

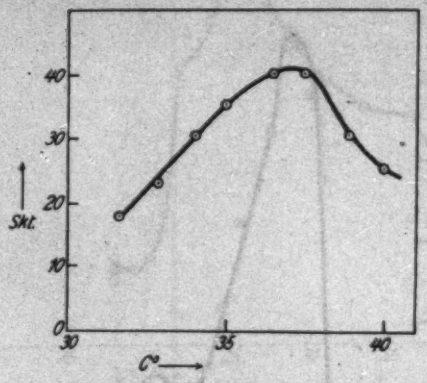


Fig. 12

die Konstanz des Maximalwertes im Temperaturbereich von 19—30°, wie er bei trockner Luft in keinem Falle beobachtet wurde. Die ebenfalls in feuchter Luft erhaltene Kurve Fig. 9 hat zwar ein spitzes Maximum, aber abweichend von anderen

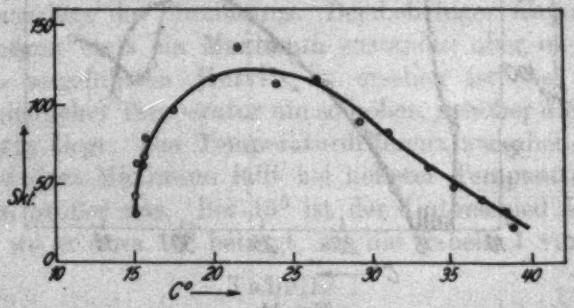


Fig. 13

Kurven bleibt von 27° an die Aufladung konstant. Auch bei Trocknung mit Calciumchlorid (Fig. 13) fällt das Maximum sehr breit aus.

Es sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, welche in getrockneter Luft bei steigender Temperatur gemacht wurde (Fig. 15). Das Maximum blieb so gut wie völlig aus; es ist zwar ein geringer Ansatz vorhanden, der aber nicht weiter

zur Entwicklung kommt und vermutlich nur durch das anfängliche Verschwinden von feuchtem Belag zustande kommt. Die Ionenkonzentration bleibt praktisch konstant. Die Annahme, daß eine Hemmung nach Art der Einwirkung organischer Dämpfe vorliege, erscheint ausgeschlossen; denn in diesem Falle wird schon bei Vorhandensein von schädlichen Dampfspuren die Ionisation völlig unterdrückt, während sie bei vorliegender Messung ebenso konstant bleibt wie bei konstanter Temperatur.

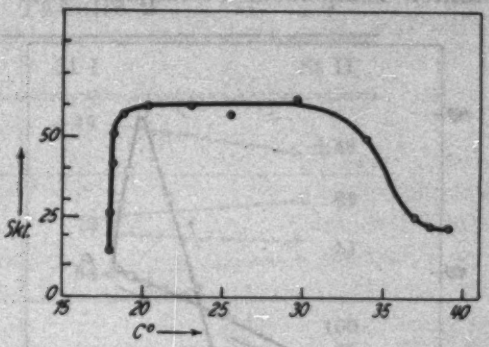


Fig. 14

Wie oben erwähnt, ist bei fallender Temperatur der Kurvenlauf ein gänzlich anderer. Dies geht sehr deutlich aus Fig. 11 hervor, die eingezeichneten Pfeile geben die Richtung der Temperaturänderung an. Es entwickelt sich nur ein schwaches, gleichmäßig gekrümmtes Maximum. Schon bei 15° findet keine kontinuierliche Ionenbildung mehr statt. Es treten die Intermittenzen auf, deren Intensitäten die der benachbarten kontinuierlichen Ionisation übertreffen (vgl. die in Fig. 11 zwischen 13—15° eingezeichneten Spitzen), wie im I. Teil gezeigt wurde. Die Deutung der Spitzen diente zum Nachweise der Bildung von Oxydschichten. Teilweise kommt kein Maximum mehr zustande, wie Fig. 16 zeigt. Von 20° an abwärts nimmt die Ionenbildung bei fallender Temperatur ständig ab, während bei steigender Temperatur eine sehr scharfe Spitze vorhanden ist.

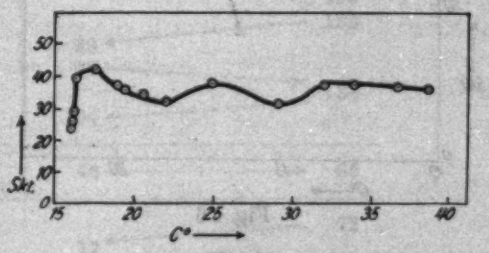


Fig. 15

Obige Kurve ist noch in anderer Hinsicht von Bedeutung. Man kann bezweifeln, ob das Maximum einer Kurve bei strenger

Konstanz der Temperatur erhalten bleibt. Da offenbar geringe Temperaturdifferenzen genügen, um erhebliche Änderungen der Ionenkonzentration zu bewirken, so ist der experimentelle Nachweis sehr erschwert. In obiger Kurve gelang es, den Eckpunkt P bei 20° 20 Minuten lang konstant zu erhalten. Im anderen Fall wurde ein Maximalwert 5 Minuten lang konstant erhalten. Es bleibt also auch das Maximum bei konstanter Temperatur beständig. Auch die Luftgeschwindigkeit beeinflußt die Bildung des Maximums nicht, sie betrug 16 cm/sec, auch bei 9 cm/sec entsteht ein kräftiges Maximum.

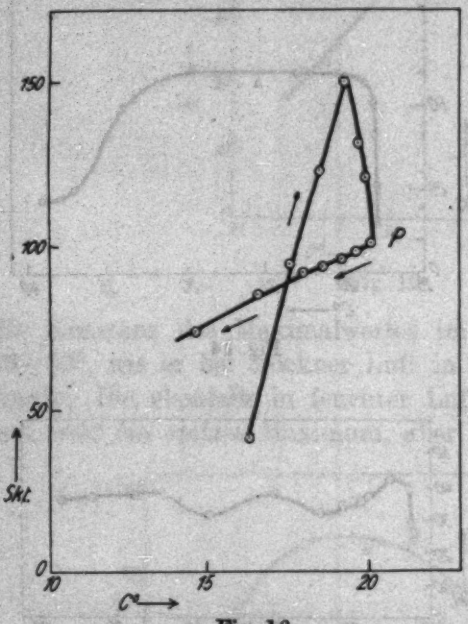


Fig. 16

Berücksichtigung von Diffusion und Rekombination: Bei Auswertung obiger Ergebnisse kommt es darauf an, die gesamte jeweils erzeugte Ionenmenge zu kennen. Im II. Teil hatte sich gezeigt, daß die Ionen großenteils erst allmählich im Luftstrome in um so stärkerem Maße entstehen, je mehr Temperaturänderungen das die Oxydationsprodukte enthaltende Gas erfährt. Im vorliegenden Falle ist die Konstanz der Temperatur während der Dauer einer Beobachtung von meistens 10 Sek. genügend gesichert, da der Temperaturanstieg langsam vollzogen wird; infolgedessen liegt der Entstehungsort der gesamten Ionen zwischen Phosphor und Kondensator, wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist. Um den Betrag der Diffusion und Rekombination bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, wurde derselbe Phosphor abwechselnd durch das am Kondensator befindliche Ansatzrohr und das in doppeltem Abstande im Thermostaten befindliche Rohr eingeführt. In Tab. 2 sind die entsprechenden Abstände

des Phosphors vom Kondensator von 9 cm mit St. I und 18 cm mit St. II bezeichnet (Fig. 1). Der Phosphor wurde möglichst schnell mit Pinzette unter Beachtung seiner Orientierung auf dem Deckglase aus dem einen Ansatzrohre in das andere übergeführt. Die erhaltenen Aufladungen sind in Tab. 2 verzeichnet. Die eingezeichneten Pfeile bezeichnen die Reihenfolge der Messungen.

Tabelle 2

Temperatur °C	St I	St II
16	±49 →	±48
19	78 →	69
	64 ←	51
33	99 ←	100
	106 →	95
	99 ←	150
	90 →	135
	104 ←	134
36,5	48 →	65
37	77 ←	72
	78 ←	68

Bei Wertung obiger Resultate ist folgendes zu beachten. Die Ionenkonzentration betrug etwa 10^7 pro Kubikzentimeter. Bei einer Konzentration von 10^5 pro Kubikzentimeter mit Radien von 10^{-7} cm ist sogar nach 2—4 Sek. der Einfluß von Diffusion und Rekombination gering.[1]) Das Ionenalter beträgt in Stellung I 0,5 Sek. Die Diffusion ist somit nicht beträchtlich, da zudem die Ionengrößen diejenigen der normalen Ionen bedeutend übertreffen. Ferner entstehen die Ionen längs des

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 262. 1926.

Rohres, wie oben erläutert, wodurch jener Effekt weiter verkleinert wird. Aus den mitgeteilten Daten geht hervor, daß die Ionenbildung im Kondensator in der Hauptsache beendet ist, wenn der Phosphor in Stellung I sich befindet. Bei 33 und 36,5° sind die Ionenmengen in Stellung II größer als in Stellung I. Das würde bedeuten, daß das Ionisationsvolumen sich über die Stellung I hinaus erstreckt. Es ist aber zu bedenken, daß geringe unvermeidbare Temperaturänderung infolge der Ortsveränderung des Phosphors leicht erhebliche Änderungen der Ionenausbeute im ansteigenden Ast der Temperaturkurve erzeugen können, da der Phosphor bei 33 und 36,5° plötzlich der hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Stabilere Verhältnisse stellen sich ein, wenn durch Temperatursteigerung erst das Maximum überschritten wird und der Phosphor sich somit in einem Temperaturgebiet befindet, in dem die Änderung der Ionisierung bei geringen Temperaturdifferenzen gering ist. Die letzte Messung bei 37° wurde unter solchen Umständen gemacht. In Stellung II fällt die Ausbeute etwas geringer aus. Bei 33° stimmen die ersten Beobachtungen annähernd überein, während im übrigen die Schwankungen groß sind. Bei 19° ist geringe Abnahme in Stellung II vorhanden, bei 16° wurde gleiche Ladung gemessen. Letztere Beobachtung zeigt, daß die übrigen Unterschiede eher auf unvermeidliche Temperatureinflüsse zurückgeführt werden müssen als auf die Diffusion, denn die Temperaturerhöhung von 20° (entsprechend einer Zunahme der kinetischen Energie von 7 Proz.) vermehrt die Diffusion und Rekombination unerheblich. Wir dürfen daraus schließen, daß die Ionenverluste vernachlässigt werden können und zwar weil, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird, vor allem die Kenntnis der Verhältnisse der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Beträge von Bedeutung ist und die Ionenverluste durch Diffusion und Rekombination den Ionenausbeuten annähernd proportional gehen, das Ladungsverhältnis also konstant bleibt.

II. Über die Deutung der Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Temperatur

Im vorhergehenden Abschnitte wurde gezeigt, daß die Temperatur, bei welcher der Phosphor dem Luftstrome ausgesetzt wird, und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Temperaturlage und Entwicklung des Maximums der Ionenausbeuten

beeinflussen. Im übrigen aber gelang es nicht, eine Beziehung des beobachteten Verlaufs zu einer sonstigen Versuchsbedingung festzustellen. Der Kurvenverlauf ist vielmehr so mannigfaltig und der einzelne Kurvenlauf so unsicher reproduzierbar, daß man zunächst zweifeln wird, eine gesetzmäßige Beziehung abzuleiten, welche über den Dissoziationsprozeß weiteren Aufschluß geben könnte.

Wiederholt wurde nachgewiesen, daß ohne Wasserdampf keine Ionen entstehen. Daraus dürfen wir unter Bezug auf die im I. Teil erhaltenen Ergebnisse schließen, daß die Ionisierung höchstwahrscheinlich durch *Dissoziation einer durch die Oxydation entstehenden Phosphorsäure* bewirkt wird.

Man könnte als wahrscheinlich annehmen, daß die Ionenkonzentration proportional der Menge der dissoziierenden Säure zunähme. Nach Ewan[1]) nimmt mit steigender Temperatur die oxydierte Menge zu. Bei 20,6° C sinkt der Partialdruck von Sauerstoff von 125,9 auf 99,4 mm, also um 26,5 mm innerhalb 10 Min. bei dem Druck des Phosphordampfes von 0,12 mm, bei 29,6° sinkt der Sauerstoffdruck von 131 auf 99,7 mm, also um 31,3 mm innerhalb 5 Min. bei dem Druck des Phosphordampfes von 0,25 mm. In beiden Fällen ist das Gas mit Wasserdampf gesättigt. Bei 29,6° beträgt demnach die Abnahme des Sauerstoffdruckes in gleicher Zeit bei fast gleichem Anfangsdruck das 2,4fache der bei 20,6° vorhandenen Abnahme. Demnach ist die 2,4fache Menge oxydiert worden. Setzt man zunächst voraus, daß die Menge der gebildeten Säure im allgemeinen zunimmt bei Anwachsen der oxydierten Menge, so könnte man in der beobachteten Abnahme der Ionisation nach Erreichung des Maximums einen Widerspruch zu obigen Daten sehen. Der Oxydationsverlauf dürfte außerdem nicht entscheidend durch die Temperaturlage beeinflußt werden, bei welcher der Phosphor dem Luftstrom ausgesetzt wird, wie dies gerade bei der Ionisation zutrifft. Auch die Abweichungen der einzelnen Kurven untereinander hinsichtlich der Form der Maxima wären gänzlich unverständlich, wenn sie lediglich durch Änderung der dissoziierenden Menge zustande kämen. Ebenso bliebe die bei demselben Phosphor beobachtete verschieden hohe Aufladung unter im übrigen konstanten Be-

1) Th. Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. 16. S. 316. 1895.

dingungen unerklärlich. Von der Vermutung, daß der gesamte beobachtete Verlauf durch Zu- und Abnahme der dissoziierenden Säure verursacht werde, müssen wir daher absehen.

Es wurde beobachtet (I. Teil), daß die fragliche Säure in verschiedenstufiger Weise dissoziiert. Die Ladung beider Ionenarten änderte sich plötzlich. Dieser Umstand ist geeignet, zur Deutung des betrachteten Verlaufs der Ionenausbeuten beizutragen. Die Zunahme der Ionenmenge wäre dann durch mehrbasische Dissoziation zu erklären, welche bei weiter steigender Temperatur wieder abnähme.

Eine solche Wirkung könnte sich der oben diskutierten Zunahme der Säuremengen überlagern. Im letzteren Falle wäre eine durchsichtige Trennung der beiden Effekte sehr erschwert, da, wie bemerkt, sich keine sicheren Angaben über die Mengen der unbekannten Säure bei verschiedenen Temperaturen machen lassen. Nach Zentnerschwer[1]) wächst der Dampfdruck des Phosphors im Temperaturgebiet von 20—40° von 0,025 auf 0,122 mm. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist, wie auch Ewan[2]) annimmt, proportional der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors. Über die Oxydationsgeschwindigkeit bei wechselnder Temperatur liegen nur teilweise Resultate vor. Mit Rücksicht auf den schwer übersichtlichen Einfluß der Feuchtigkeit lassen sich darüber keine genügend sicheren Angaben machen.[3])

Es seien daher zunächst ohne Bezugnahme auf Hypothesen über die Bildung der Maxima einige höchst auffällige Gesetzmäßigkeiten des Kurvenlaufs hervorgehoben.

1. Die anfängliche Ladung bei Einführung des Phosphors in den Luftstrom stimmt, abgesehen von besonderen Ausnahmen, auf welche wir unten eingehen, fast genau mit der kurz vor Entflammung vorhandenen Aufladung überein, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Die Spalte Fig. bezieht sich auf die im Abschnitt I mitgeteilten Kurven.

2. Die Ladung im Maximum einer Kurve beträgt auffallend genau ein ganzes Vielfaches der der Anfangstemperatur entsprechenden Ladung. Es ist dies besonders dann der Fall,

---

1) M. Zentnerschwer, Ztschr. f. phys. Chem. 85. S. 99. 1913.

2) Th. Ewan, a. a. O.; auch M. Zentnerschwer, a. a. O.

3) Vgl. Th. Ewan, a. a. O.; auch E. Scharff, Z. phys. Chem. 62. S. 179. 1908.

wenn die Beobachtungen im Maximum genügend dicht liegen, so daß das wirklich vorhandene Maximum auch erfaßt wurde, und wenn die Aufladung im Anfang unter möglichst konstanten

Tabelle 3

Nr.	Fig.	Anfangsskalenteile	Endskalenteile
1	3	50	48
2	4	15	14
3	5	40	42
4	6	56	58
5	8	27—34	35
6	13	30	27

Bedingungen erfolgte. Hin und wieder variieren die Anfangsskalenteile etwas, wobei das anfängliche Verschwinden von Feuchtigkeitsschichten mitspielt. Die Trocknung des Phosphors

Tabelle 4

Nr.	Fig.	Anfangs-skalenteile	Maximum-skalenteile	Vielfache
1	2	70	274	4
2	11	62	482, 250, 120	8, 4, 2
3	3	50	150	3
4	4	15	96	6
5	5	40	157	4
6	6	54	300, 167	6, 3
7	7	34	92, 127, 70	3, 4, 2
8	8	27—34	63	2
9	9	80—100	400, 180	(5) 4, 2
10	10	40	239	6
11	12	18	41	2
12	13	30	120	4
13	14	14	60	4
14	—	60	254	4
15	—	15	60	4
16	—	5 od. 6	27, 10	6 od. (5), 2
17	—	18	72	4
18	—	57	110	2
19	—	59	118	2
20	—	60	246	4

mit Fließpapier ist naturgemäß nicht so intensiv, wie sie in mit Schwefelsäure getrockneter Luft erfolgt. Die Tab. 4 enthält sämtliche Messungen mit ausgeprägten Maximis bei steigender Temperatur. Es ist zu beachten, daß ein Unter-

schied von einigen Skalenteilen noch eine gute Übereinstimmung bedeutet. Auch die Ladung der Nebenmaxima verhält sich überwiegend ganzzahlig zu der Anfangsladung. Teilweise kommt das Maximum nicht vollständig zum Ausdruck, weil die Tendenz zu seiner Erzeugung nicht so stark wie beim Hauptmaximum entwickelt ist, was auch in dem Fehlen der Nebenmaxima bei einzelnen Kurven, besonders in feuchter Luft, zum Ausdruck kommt. Doch ist das Maximum kurz vor 40° auffallend ganzzahlig.

Die Messungen Nr. 12, 18 und 19 wurden in mit Calciumchlorid getrockneter Luft, die Messungen Nr. 9, 13 und 20 in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt vorgenommen, die übrigen Messungen in mit Schwefelsäure getrockneter Luft. Nr. 1 und 2 obiger Tabelle (Fig. 2 und 11) wurden mit demselben Phosphor (Durchmesser 6 mm) in aufeinanderfolgenden Messungen erhalten. Die Abnahme der Anfangsskalenteile von 70 auf 62 ist auf Änderung der oxydierenden Oberflächengröße infolge Deformation des Phosphors bei hoher Temperatur zurückzuführen. Nr. 2 (Fig. 11) wurde bei äußerst niedriger Anfangstemperatur von 13° begonnen und zeigt das höchst erreichte Vielfache, nämlich genau das Achtfache an. Die Anfangstemperaturen liegen vorwiegend zwischen 15—20° und teilweise betragen sie bis zu 31,5°. Auch Nr. 7 und 8 (Fig. 7 und 8) wurden aufeinanderfolgend mit demselben Phosphor erhalten, im ersten Falle beträgt das Maximum das Doppelte (127 Skalenteile), von dem bei der folgenden Messung erhaltenen Betrage (63 Skalenteile). Die Figuren beziehen sich auf die oben mitgeteilten Kurven. Die Nr. 14—20 zugehörigen Kurven lassen keine neuen Züge hervortreten, auf ihre Wiedergabe wird deshalb verzichtet.

Die bemerkten ganzzahligen Beziehungen erscheinen geeignet, die Deutung der Kurven zu ermöglichen. Um zu einem Verständnis der Gleichheit der Anfangs- und Endskalenteile zu gelangen, sei an die Kurve Fig. 15 erinnert, welche im ganzen Temperaturintervall konstante Ladung aufweist, was zunächst in keiner Weise verständlich erschien. Dafür scheint jetzt die Erklärung gefunden zu sein, wenn wir die Gleichheit der Anfangs- und Entladung und die sonstigen ganzzahligen Verhältnisse in folgender Weise deuten.

Die Menge der dissoziierenden Säure bleibt im ganzen

Temperaturintervall konstant. Die Ausbildung der Maxima wird durch verschiedenstufige Dissoziation verursacht.

Die erste Aussage ist zunächst am wenigsten verständlich. Wir können sie vorläufig nicht weiter begründen als durch die obigen experimentellen Hinweise. Im folgenden Abschnitt wird sich näher ergeben, wie die Konstanz der Säuremenge in den Bildungsprozeß der Phosphorsäuren sich einordnen läßt. Die Konstanz der Menge ist ein für die Deutung der Kurven besonders günstiger Umstand, weil es so gelingt, die Änderung der Ionenausbeuten unter dem Einflusse verschiedener Dissoziationsstufen getrennt zu behandeln, was im Falle der gleichzeitigen Veränderlichkeit der dissoziierenden Menge als vielleicht aussichtslos betrachtet werden müßte. Wir hatten oben festgestellt, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft zwar einen deutlichen, aber keineswegs im wesentlichen ändernden Einfluß auf die Gestalt der Kurve hat, die Konstanz der Anfangs- und Entladung bzw. ihre ganzen Vielfache treten sehr deutlich hervor. Dagegen wird die Oxydationsgeschwindigkeit sehr kräftig durch den Feuchtigkeitsgrad beeinflußt. Das dürfte ebenfalls für die obige Aussage sprechen. Der Kurvenlauf in Fig. 15 besagt demnach, daß in diesem Falle die anfänglich vorhandene Dissoziationsstufe im Temperaturintervall konstant bleibt. Weshalb in diesem Falle der Übergang zu höheren Dissoziationsstufen ausbleibt, kann vorläufig nicht übersehen werden.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft begünstigt vermöge der dielektrischen Eigenschaft des Wassers die Dissoziation, weil die Zahl an das Säuremolekül gelagerter Wassermoleküle zunimmt. In Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt ist der Kurvenlauf bei Berücksichtigung der sonst infolge von feuchten Schichten vorhandenen Schwankungen gleichmäßig. Die oben mitgeteilte Kurve Fig. 15 zeigt ein ungewöhnlich breites Maximum, das sich von 19—80° erstreckt, wobei die anfängliche Ladung auf den vierfachen Wert steigt und diese Aufspaltung bis zu hoher Temperatur erhalten bleibt. Auch die Größenmessungen der kleinsten mehrfach geladenen Ionen wurden in feuchter Luft vorgenommen (I. Teil, Abschnitt IV). In Luft, getrocknet mit $CaCl_2$, fallen die Maxima ebenfalls breit und gleichmäßig aus, während bei äußerster Trocknung die bekannten Spitzen und tiefen Einschnitte vorhanden sind.

In diesem Falle ändert sich infolge geringer Temperaturunterschiede die Dissoziationsstufe plötzlich und ungleichmäßig. So wird der scheinbar regellose Kurvenlauf in einheitlicher Weise verständlich. Die außerordentliche Labilität der jeweiligen Dissoziationsstufe läßt sich allerdings vorläufig im einzelnen nicht überblicken.

Wiederholt wurde konstatiert, daß der Endwert bei hoher Temperatur, der nach den oben gemachten Angaben mit dem anfänglich vorhandenen Betrage übereinstimmt, höhere Werte liefert; aber sie sind überwiegend ganzzahlig in bezug auf den Anfangswert, wie aus Tab. 5 hervorgeht.

Tabelle 5

Nr.	Fig.	Anfangs-skalenteile	End-skalenteile	Vielfache
1	9	80—100	180	2
2	10	40—50	105	2
3	11	62	120	2
4	14	14	22	3/2
5	—	15	27—32	2
6	—	5	15	3
7	—	18	36	2
8	—	57	168	3

Vorwiegend ist es der doppelte Betrag des Anfangswertes. Es widerspricht dies nicht der obigen Aussage über die Konstanz der ursprünglichen dissoziierenden Menge. Die anfängliche Dissoziationsstufe ist teilweise bei hoher Temperatur nahe an 40° noch nicht wieder erreicht, es ist noch mehrfache Aufspaltung vorhanden und die Ganzzahligkeit bestätigt, daß die ursprünglich dissoziierende Menge konstant bleibt.

Nr. 5—8 (Tab. 5) beziehen sich auf Kurven, welche, da sie keine Besonderheiten aufweisen, nicht mitgeteilt werden. Während die bisherigen Verhältnisse sich stets als ganze Zahlen bezogen auf 1 angeben ließen, liegt in Nr. 4 (Tab. 5, Fig. 14) der Wert 3/2 vor. Er bezieht sich auf eine Messung in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt. Wir möchten darin einen Hinweis sehen, daß infolge des die Dissoziation befördernden Einflusses des Wassers anfänglich schon zweifache Aufspaltung vorlag und im Maximum dementsprechend 8fache Aufspaltung,

wie es bei getrockneter Luft nur in einem Sonderfalle (Tab. 4, Nr. 2, Fig. 11) erhalten wurde.

Von im ganzen 20 Kurven sind bei 6 Kurven die Anfangs- und Endskalenteile gleich (Tab. 3), bei 8 Kurven (Tab. 5), liegen ganzzahlige Verhältnisse vor, eine Kurve (Tab. 4, Nr. 20) wurde nur bis zum Maximum gemessen und 5 Kurven lassen sich in obiges Schema nicht einordnen, wie aus Tab. 6 hervorgeht.

Tabelle 6

Nr.	Fig.	Anfangs-skalenteile	End-skalenteile
1	2	70	39
2	7	34	27
3	—	59	70
4	—	57	74
5	12	18	26

Der starke Abfall der Kurve Nr. 1, Fig. 2 kommt durch Abplattung des Phosphors zustande. Die vom Luftstrome getroffene Fläche wird infolgedessen größer, und, da die Oxydation an der dem Luftstrome abgewandten Seite intensiver erfolgt, nimmt die oxydierte Menge und die Ionenmenge ab. Der Phosphor wurde weich und entflammte. Die Abnahme auf 27 Skalenteile unter den normalen Wert von 34 Skalenteilen in Nr. 2 ist ebenfalls auf Deformation des Phosphors bei 40,5° zurückzuführen. Die beiden den Anfangswert übertreffenden Werte (in Nr. 3 und 4) 70 bzw. 74 Skalenteile wurden bei 35 bzw. 37° gemessen, als die Ionenladung noch in Umwandlung begriffen war; dasselbe trifft zu für Nr. 5, Fig. 12. Die Anfangstemperatur dieser Kurve liegt bei 31,5°, das Maximum bei 37°, so daß bei 40° der Abfall nicht beendet ist. Dabei sei noch auf einen Umstand, welcher bei der Wertung der oben gegebenen Resultate ins Gewicht fällt, aufmerksam gemacht. Wie aus den mitgeteilten Kurven hervorgeht, vollzieht sich der Übergang von einer Dissoziationsstufe zur anderen entsprechend der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, dem Temperaturgrade und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft im Laufe einiger Sekunden bis zu einigen Minuten, soweit das aus den Kurven ersichtlich ist. Die Umladung der gesamten Ionenmenge erfolgt allmählich. Dieser

Vorgang ist als instabil gegenüber dem Vorliegen einer bestimmten Dissoziationsstufe zu betrachten. Die gesamte Ionenladung strebt den stationären Zustand gleicher Einzelladung an, es läßt sich dies mittels der im I. Teil enthaltenen Messungen und der oben mitgeteilten Kurven deutlich verfolgen. Die Kurven fallen vielfach nicht gleichmäßig ab, sondern es sind Haltepunkte vorhanden in der Nähe der ganzen vielfachen Ladung des Anfangswertes. Bei den Messungen in feuchter Luft tritt das besonders deutlich zutage, weil in diesem Falle der Übergang von einer Dissoziationsstufe in die andere schneller erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit, während einer Beobachtung, die sich über 10 Sek. erstreckt, einen annähernd stationären Zustand anzutreffen, ist deshalb größer als diejenige, eine in voller Umwandlung begriffene Ionenmenge vorzufinden. Darauf ist es zurückzuführen, daß am Ende einer Meßreihe überwiegend gleiche Ladung wie zu Anfang oder annähernd ganze Vielfache davon erhalten wurden. Die Wahrscheinlichkeit, genaue Vielfache zu messen, ist um so größer, je schneller die gesamte Ladungsänderung erfolgt. Der in Tab. 5, Nr. 4 enthaltene Wert fällt fast genau ganzzahlig aus, weil er in Luft von größerem Feuchtigkeitsgehalt gemacht wurde. Ebenso kommt im allgemeinen das höchste vorhandene Maximum kräftig zur Ausbildung, das infolge seiner Konstanz gut beobachtet werden konnte (Tab. 4). Die Ganzzahligkeit ist vorhanden, wie noch in folgender Tab. 7 verdeutlicht sei, in der die gemessenen Maximalwerte den berechneten Werten, den Vielfachen multipliziert mit den Anfangsskalenteilen, gegenüber gestellt werden.

Tabelle 7

Gemessen:	274	482	150	96	157	300	127	63	400	239
Berechnet:	280	496	150	90	160	324	136	62	400	240
Gemessen:	41	120	60	254	60	27	72	110	118	246
Berechnet:	36	120	56	240	60	30	72	114	118	240

Die Nebenmaxima sind dagegen, wie bereits bemerkt, weniger beständig. Sie kommen zum Teil nicht ganz zur Entwicklung, weil entgegengerichtete Ladungsänderungen einander überdecken.

Wie bemerkt, ist der Verlauf bei fallender Temperatur völlig anders wie bei steigender Temperatur. Wenn überhaupt,

so findet nur geringe Zunahme des Dissoziationsgrades in auffallend kontinuierlicher Weise statt. Dabei spielt der Umstand mit, daß die bei hoher Temperatur stark ausgetrocknete Oberfläche des Phosphors schon bei höheren Temperaturen zu verlöschen beginnt, als dies bei steigender Temperatur eintritt, wie deutlich aus der obigen Kurve Fig. 11 hervorgeht. Die volle Oxydation zu Phosphorpentoxyd wird allmählich durch die Bildung von Oxydschichten, welche auf der getrockneten Oberfläche sich bilden (I. Teil, Abschnitt III), verhindert. Unterhalb 19° nimmt der anfangs bei steigender Temperatur vorhandene Wert von 62 Skalenteilen weiter ab und das kontinuierliche Leuchten endigt bei 15°. In letzterem Falle wird die oxydierende Fläche kleiner und daher sinkt die Menge der verfügbaren Säure unter den bei steigender Temperatur vorhandenen kleinsten Betrag. Das Maximum der Kurve betrug etwa das Doppelte des Anfangswertes (156 statt 70 Skalenteile).

Die maximal mögliche Ladung des negativen Ions: Aus der gegebenen Deutung des Verlaufs der Ionenausbeuten geht hervor, daß der Maximalwert der Aufladung die Zunahme der Ionenladung infolge steigender Basizität der dissoziierenden Säure anzeigt. Die negativen Ionen sind bei Wachsen der gesamten Ladung mehrfach geladen, ihre Zahl bleibt konstant. Die Änderung der negativen Ladung ist daher auf Änderung der Elementarquantenzahl eines einzelnen Ions zurückzuführen in voller Übereinstimmung mit den Schlüssen, welche aus der beobachteten Umladung und den hohen Beweglichkeiten der kleinsten Ionen gezogen wurden (I. Teil, Abschnitt IV). Dagegen läßt sich über das Verhalten der positiven Ladung vorläufig nichts Allgemeingültiges aussagen. Vielfach sind die positiven Ionen mit einem Elementarquant beladen, sie wurden aber auch mit vierfacher Ladung nachgewiesen (I. Teil, Abschnitt IV). Ob sie auch mit höherer Ladung existenzfähig sind, scheint nicht ausgeschlossen, wurde aber, da zunächst nicht näher von Interesse, nicht untersucht. Die Bindung mehrerer positiv geladener Wasserstoffatome (H^+-Ionen) untereinander erfolgt durch Wassermoleküle. Das Zustandekommen mehrfach positiv geladener Ionen ist daher auf spezifischen Einfluß des angelagerten Wassers im Moment der Dissoziation zurückzuführen.

Das wesentliche Ergebnis der obigen Deutung ist nun, daß das bemerkte ganzzahlige Verhältnis der Ladung im Maximum zu der zu Anfang vorhandenen direkt die Zahl der Elementarquanten angibt, mit welchen das negative Ion im Maximum beladen ist, vorausgesetzt, daß die Zahl der Elementarquanten des negativen Ions zu Anfang einer Meßreihe bekannt ist. Darüber läßt sich folgendes aussagen. Im I. Teil wurde die Ladung der negativen Ionen zu maximal vier oder sechs Elementarquanten angenommen, während den positiven Ionen einfache Ladung zukam. Dieser Schluß wurde gestützt durch die Massenproportionalität der Ladung und durch den Umstand, daß bei zweifacher Ladung der positiven Ionen, um die Massenproportionalität der Ladung zu sichern, sehr hohe negative Ladung erforderlich wäre. Es würden die negativen Ionen mit mindestens 16 Elementarquanten beladen sein müssen, entsprechend Radien von $5 \cdot 10^{-7}$ cm bei $t = 16$ Sek., während bei genauer Massenproportionalität $6{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm erforderlich wären (I. Teil, Abschnitt IV, Fig. 11). (Der Radius des zweifach geladenen positiven Ions betrüge $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm.) Derartig hohe Ladungen müssen aber mit Rücksicht auf die zu ihrer Bildung erforderliche hohe Energie und aus anderen im folgenden Abschnitt besprochenen Gründen als ausgeschlossen betrachtet werden. Eine nachträgliche Zusammenlagerung gleichgeladener Ionen kommt bekanntlich wegen der Kleinheit der Ionen nicht in Betracht.[1])

Betrachten wir daraufhin die in Tab. 4 enthaltenen Vielfache der Ladungen, so fällt folgendes auf. Vorwiegend betragen sie das Zwei- und Vierfache des Anfangswertes, weiterhin das Sechs- und Dreifache, und nur in einem Falle das Achtfache und vielleicht das Fünffache. Die achtfache Ladung war durch die äußerst niedrige Anfangstemperatur ausgezeichnet, und es steht in Übereinstimmung damit (Tab. 1), daß bei niederer Temperatur das Maximum höher und steiler ausfällt. Aus der auffallenden Ladungsübereinstimmung der kleinsten Ionen mit den erhaltenen Vielfachen der anfänglichen Ladung und auf Grund obiger Überlegungen dürfen wir den Schluß ziehen, daß die Ionen zu Anfang des Temperaturprozesses in

1) Die Bildung derart hoher Ladungen kommt erst zustande, wenn die Ionenradien durch Anlagerung an Nebelteilchen mehr als 10^{-5} cm betragen und somit gleichgeladene Ionen sich vereinigen können.

überwiegendem Maße einfach geladen sind. Sicherlich gilt dies für den Fall des obigen achtfachen Vielfachen. Mit demselben Phosphor wurde bei einer vorhergehenden Messung, bei der die Anfangstemperatur 17° betrug, nur der vierfache Betrag erreicht, während die Anfangsskalenteile nahezu übereinstimmten. Das läßt analog den Schluß zu, daß auch bei den übrigen vier- und sechsfachen Vielfachen mit Anfangstemperaturen oberhalb 15° in getrockneter Luft zu Anfang einfache Ladung vorlag. Bei nur doppelten Vielfachen im Maximum kann man zweifeln, ob anfangs doppelte oder einfache Ladung vorliegt, doch möchten wir auch in diesem Falle mit Rücksicht auf die Beobachtungen an demselben Phosphor (Nr. 7 und 8 Tab. 4) annehmen, daß in getrockneter Luft anfänglich einfache Ladung vorliegt. Dagegen tritt in feuchter Luft auch anfangs mehrfache Ladung auf, wie sich an Fig. 14 (Tab. 5) zeigen ließ. In Fig. 14 beträgt die Ladung des im Maximum vorhandenen negativen Ions 8 Elementarquanten. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die gesuchte Säure maximal achtbasisch zu dissoziieren vermag.

Die im Vorliegenden gegebene Deutung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur bietet ein in sich geschlossenes Bild und scheint frei von besonderen Schwierigkeiten, abgesehen vielleicht von der Aussage, daß die Menge der dissoziierenden Säure im gesamten Temperaturintervall konstant bleibt. Dieser Befund wird in folgendem Abschnitt verständlicher, wenn wir nach der chemischen Natur der betreffenden Säure fragen. Über die näheren Bedingungen des eigenartigen Temperatureinflusses, besonders über die Abnahme der Dissoziationsstufe bei Überschreitung des Maximums bei steigender Temperatur dürfte sich erst genaueres aussagen lassen, wenn der Verlauf des komplizierten chemischen Prozesses und die Verteilung der freiwerdenden Energie über die einzelnen Produkte der Oxydation bei beliebiger Temperatur im einzelnen bekannt sind.

III. Über die Wahl der Säure

Bisher wurden folgende Säuren bei der langsamen Oxydation des Phosphors nachgewiesen, nämlich die phosphorige Säure ($P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$), die metaphosphorige Säure ($P_4O_6 + 2H_2O = 4HPO_2$), die Unterphosphorsäure (H_2PO_3)

und die Orthophosphorsäure ($P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$). Außerdem entstehen Phosphorwasserstoff und die Anhydride Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd, welche in wasserdampfhaltiger Luft sofort in Säuren übergehen.

Soweit die langsame Oxydation des Phosphors bekannt ist, erfolgt sie hauptsächlich in zwei Stufen, nämlich der Bildung von Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd, und damit verbunden die Bildung verschiedener Hydride. Doch laufen, wie es scheint, einzelne Reaktionen parallel, wie z. B. die Bildung von Unterphosphorsäure, welche, von Salzer bei der langsamen Oxydation nachgewiesen, etwa 10—20 Proz. der gesamten Säuremenge ausmachen soll. Sie ist nicht das Hydrid des Phosphortetroxyds; denn dieses geht in Lösung in die phosphorige Säure und Phosphorsäure über ($P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$) und entsteht auch bei der langsamen Oxydation nicht, sondern erst bei Erhitzen von Phosphortrioxyd auf Temperaturen oberhalb 210°. Die Molekularformel der Unterphosphorsäure in Lösung lautet H_2PO_3. Sie ist eine zweibasische Säure. Für den vorliegenden Zweck kommt sie nicht in Frage.

Die Säuren, welche sich vom Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd ableiten, sind in folgender Zusammenstellung enthalten[1]):

$P_4O_6 + 2H_2O = 4HPO_2$ Metaphosphorige Säure,
$P_4O_6 + 4H_2O = 2H_4P_2O_5$ Pyrophosphorige Säure,
$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$ Phosphorige Säure,
$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$ Metaphosphorsäure,
$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure,
$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$ Orthophosphorsäure.

Das Phosphormolekül besteht in flüssigem, gelöstem und gasförmigem Zustande aus 4 Atomen. Dem Phosphortrioxyd kommt ein Molekulargewicht entsprechend der Formel P_4O_6 zu, bestimmt durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol, dem Pentoxyd nach seiner Dampfdichte P_4O_{10}. Auf der rechten Seite obiger Beziehungen stehen solche Molekularformeln, wie sie als für Lösungen gültig betrachtet werden. Es würde demnach, wie man bisher annimmt, in Lösung eine Teilung

1) Vgl. R. Schenck, Abbegs Handbuch der Anorganischen Chemie. 3. S. 3. 1907.

des sich aus den Komponenten ergebenden Moleküls in kleinere Gruppen eintreten, was mit Rücksicht auf das Folgende nicht gerade wahrscheinlich sein dürfte.

Auf Grund des Vorliegenden müssen wir nämlich annehmen, daß bei Vollzug der Reaktion in Dampfform das Säuremolekül aus der Gesamtzahl der reagierenden Atome sich zusammensetzt. Denn es würde keine von den obigen Säuren für unseren Zweck in Frage kommen, wenn ihre Molekularformel in Dampfform dieselbe wäre, welche oben angegeben ist, da mindestens acht Wasserstoffatome im Molekül vorhanden sein müssen. Setzen wir aber die Molekularformel ohne Unterteilung an, so ergibt sich folgendes:

Metaphosphorige Säure:	$H_4P_4O_8$
Pyrophosphorige Säure:	$H_8P_4O_{10}$
Phosphorige Säure:	$H_{12}P_4O_{12}$
Metaphosphorsäure:	$H_4P_4O_{12}$
Pyrophosphorsäure:	$H_8P_4O_{14}$
Orthophosphorsäure:	$H_{12}P_4O_{16}$

Die Säuren, welche 8 bzw. 12 Wasserstoffatome haben, kommen für unseren Zweck in Betracht. Die metaphosphorige, die phosphorige Säure und die Orthophosphorsäure sind, wie bemerkt, bekannt. Es ist wahrscheinlich, daß auch die übrigen bei der langsamen Oxydation bisher nicht nachgewiesenen Säuren vorhanden sind, wie aus den weiter folgenden Ausführungen hervorgeht.

Um eine Auswahl unter den Säuren treffen zu können, ist es wichtig zu wissen, ob die Ionisierung bei Reaktion von Wasser mit Phosphortrioxyd oder mit Phosphorpentoxyd erfolgt. Darüber haben Schenck und Breuning nähere Versuche angestellt[1]) mit dem Ergebnis, daß bei Kontakt von Phosphortrioxyd mit Wasser Ionenbildung erfolge. Bei Durchsicht ihrer Versuche erheben sich jedoch Bedenken gegen eine solche Auffassung. Da die Versuche vielmehr zeigen dürften, daß erst Ionen entstehen, wenn das entstehende Phosphorpentoxyd mit Wasser in Berührung kommt, sei in folgendem näher darauf eingegangen. Der Gang ihrer Versuche war folgender. Ein Präparat von Phosphortrioxyd wurde einem Gasstrome ausgesetzt, welchem seine Feuchtigkeit

1) R. Schenck und E. Breuning, Ber. d. D. Chem. Ges. 47. S. 2601. 1914.

durch Kühlung mit flüssiger Luft entzogen werden konnte. Zur Entfernung des Sauerstoffgehaltes wurde das Gas über in einem Verbrennungsrohr befindliche, geglühte Kupfernetze geleitet. Aus den in Tabellenform mitgeteilten Resultaten scheint keine Änderung der Ionenausbeuten hervorzugehen, wenn Sauerstoff vorhanden oder wenn er restlos entfernt war. Daraus würde sich ergeben, daß ein Produkt, das aus dem Phosphorpentoxyd entstünde, für die Ionenbildung nicht in Betracht käme. Im einzelnen aber zeigen sich doch Unterschiede, wie aus der Wiedergabe der Resultate in Kurvenform

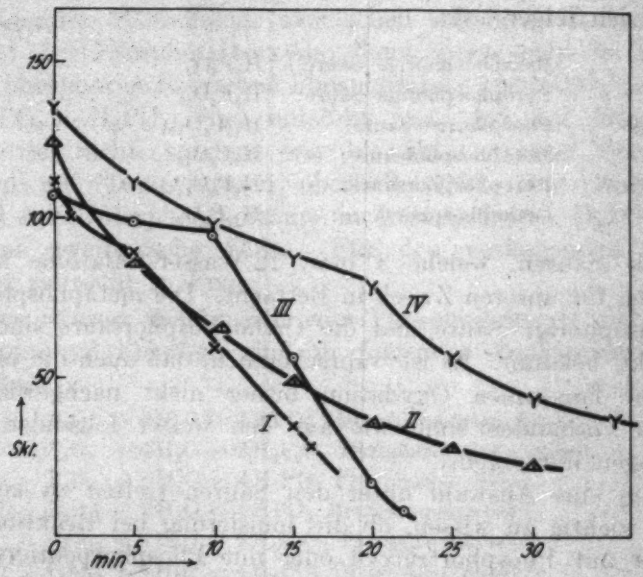


Fig. 17

zu entnehmen ist. Der zeitliche Verlauf des Ladungsabfalls des Elektrometers, durch welches hindurch die Phosphortrioxyddämpfe strömten, ist in Fig. 17 enthalten. Die Kurve I bezieht sich auf Luft, Kurve II auf Stickstoff mit etwa 1 Proz. Sauerstoffgehalt. Beide Kurven haben anfangs dieselbe Neigung, nach 10 Min. verläuft Kurve II weniger steil als Kurve I. Demgegenüber bleibt die Ladung anfangs nahezu konstant, wenn der Stickstoff über die geglühten Kupfernetze geleitet wurde (Kurve III); plötzlich nach Verlauf von 10 Min. findet sehr kräftiger Abfall statt. Kurve IV, welche sich auf Wasser-

stoff bezieht, der über Kupfernetze geleitet wurde, verläuft etwas weniger steil als Kurve II.

Nun ist aber zu beachten, daß die völlige Absorption des Sauerstoffes durch glühende Kupfernetze nur zeitweilig erfolgt, wie wir folgendermaßen zeigen konnten. Wurde ein mit frischen Kupferdrahtnetzen gefülltes Hartglasrohr bis zur Rotglut der Kupfernetze erhitzt, ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet und weiter über weißen Phosphor geführt, so konnte etwaiger übrigbleibender Sauerstoffgehalt des Stickstoffs durch die Ionisation sehr genau nachgewiesen werden, da der elementare Phosphor mindestens erst zu Phosphortrioxyd oxydiert, um Leitfähigkeit zu verursachen. Eine Minute nach Beginn des Erhitzens waren keine Ionen mehr vorhanden. Es gelangte kein Sauerstoff mehr zum Phosphor. Aber sobald die Kupfernetze mit einer Schicht von Kupferoxyd versehen waren, trat wieder Leitfähigkeit von gleicher Intensität wie vor dem Erhitzen auf. In einem Verbrennungsrohr von 50 cm Länge bei einer beförderten Stickstoffmenge von 40 ccm/sec sind die frischen, noch ungebrauchten Kupfernetze in 5 Min. oxydiert, nur so lange ist der austretende Stickstoff sauerstofffrei. Bei den Versuchen, welche der Fig. 17 zugrunde liegen, war die beförderte Stickstoffmenge wahrscheinlich geringer, wie aus der Angabe hervorgeht, daß zur Mengenbestimmung die Blasen in einer Waschflasche gezählt wurden. Wir nehmen daher an, daß der anfangs fast horizontale Lauf der Kurve III auf völlige Absorption des Sauerstoffs durch die Kupfernetze zurückzuführen ist. Die geringe Ladungsabnahme ist auf die durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Phosphortrioxyd hervorgerufene Nebelbildung, wie Schenck und Breuning besonders bemerken, zurückzuführen. Der nach 10 Min. erfolgende plötzliche Abfall bedeutet demnach, daß nunmehr Sauerstoff zum Phosphortrioxyd gelangt.

Auch im Falle der Kurve IV scheint die Mitwirkung von Sauerstoff kaum zweifelhaft, wie sich folgendermaßen nachweisen ließ. Der einer Bombe entströmende Wasserstoff wurde mit Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet, durchstrich ein ausgeglühtes Asbestfilter und danach ein 40 cm langes, mit frischen Kupfernetzen gefülltes Hartglasrohr. Wurde das Hartglasrohr erhitzt, so blieb bald nach Erhitzung eine Minute lang, im wiederholten Falle drei Minuten lang, die Ionisierung

aus, um danach wieder dauernd einzusetzen. Die Intensität der Ionisierung war bei stärkstem Erhitzen der Kupfernetze mindestens nicht geringer als ohne Erhitzen, teilweise machte sich auch infolge Temperatursteigerung Ladungszunahme bemerkbar. Wir müssen daher annehmen, daß auch der Verlauf der Kurve IV die Anwesenheit von Sauerstoff anzeigt.

Aus den Resultaten von Schenck und Breuning dürfte zu folgern sein, daß Phosphortrioxyd ohne Anwesenheit von Sauerstoff nicht zu ionisieren vermag.

Für diese Auffassung seien noch weitere Gründe angeführt. Schenck, Mihr und Banthien[1]) betonen, daß Phosphortrioxyd in besonders hohem Maße ionisiere. Es ist aber zu beachten, daß der Dampfdruck des reinen Phosphors bei 20° 0,04 mm, der des Phosphortrioxyds 2,7 mm beträgt. Die intensivere Ionenmenge ist also auf die größere verdampfte Menge zurückzuführen. In einzelnen Fällen konnte ich außerdem beobachten, daß der Phosphor ebenso kräftig ionisierte wie Phosphortrioxyd, wobei ein Unterschied der Dissoziationsstufen mitspielen dürfte. Obige Beobachtung spricht also nicht für Phosphortrioxyd als besonderen Träger der Ionenbildung.

Beachtenswert ist eine andere von Schenck und Breuning mitgeteilte Beobachtung. Wurde nämlich die Feuchtigkeit erst mit dem Phosphortrioxyddampf in Berührung gebracht, nachdem dieser in wasserdampffreiem Gasstrome sich mehrere Sekunden befunden hatte (zurückgelegte Rohrlänge vom Phosphortrioxyd bis zum Elektrometer etwa 50 cm, Rohrweite etwa 1 cm), so trat niemals Leitfähigkeit auf. Dies wäre unverständlich, wenn die ionenbildende Reaktion zwischen Phosphortrioxyd und Wasserdampf sich vollzöge. Eine etwa nicht ausreichende Konzentration des Phosphortrioxyddampfes kann nämlich das Ausbleiben der Ionenbildung nicht veranlassen, da bekanntlich schon winzige Spuren von reinem Phosphor eine beträchtliche Ionenmenge erzeugen, wobei die Konzentration des etwa vorhandenen Phosphortrioxyddampfes viel geringer ist als oben.[2]) Es zeigte sich nur dann Leitfähigkeit,

1) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, a. a. O.

2) Vgl. R. Schenck und E. Scharff, Ber. d. D. Chem. Ges. 13, S. 1522. 1906. Die Leitfähigkeit wird zum Nachweis von analytisch nicht mehr nachweisbaren Phosphormengen benutzt; es werden noch

wenn der Gasstrom direkt über flüssiges Phosphortrioxyd strich. Die benützte Konzentration der Feuchtigkeit (Trocknung mit Schwefelsäure) gewährleistete maximale Ionenausbeute. Ihr Ausbleiben im anderen Falle spricht eher gegen eine Ionenbildung durch Phosphortrioxyd und Wasserdampf. Obiger Beobachtung dürfte folgendes zugrunde liegen. Das benutzte Gas war aus den besprochenen Gründen nicht sauerstofffrei. Das verdampfende Phosphortrioxyd war vor Berührung mit dem Wasserdampf schon völlig zu Phosphorpentoxyd oxydiert. Bereits gebildeter Phosphorpentoxyddampf ionisiert aber nicht bei nachträglichem Kontakt mit Wasserdampf, sondern nur, wenn Phosphorpentoxyddampf in statu nascendi mit Wasserdampf sich vereinigt.

Ferner wurde ein Phosphor benutzt, der aus der Oberfläche einer jahrelang im Wasser gelagerten Phosphorstange geschält wurde. Sie hatte sich mit einer weißen, wachsähnlichen Schicht überzogen, welche wahrscheinlich aus kräftigen Trioxydschichten bestand. Wurden diese einem wirklich sauerstofffreien Stickstoffstrome ausgesetzt, so fand keinerlei Ionenbildung statt. Erst wenn Sauerstoff zugeführt wurde, war sie vorhanden.

Es sei auch an das intermittierende Leuchten erinnert, das in Luft bei tiefer Temperatur eintritt. Im I. Teil hatten wir gezeigt, daß eine Oxydschicht, vermutlich Phosphortrioxyd, sich ansammelt, und dieses erst bei Leuchten Ionenbildung hervorruft. Das Leuchten setzt aber erst ein, wenn Phosphorpentoxyd gebildet wird. Gerade letztere Beobachtung dürfte ganz deutlich darauf hinweisen, daß die Ionenbildung an eine Reaktion zwischen Pentoxyd und Wasserdampf gebunden ist.

In getrockneter Luft oxydiert weißer Phosphor fast ausschließlich zu Phosphorpentoxyd, wie auch an dem intensiven Leuchten zu erkennen ist. Die entwickelten Nebel sind vorzugsweise die Säuren des Phosphorpentoxyds. Das Verfahren zur Gewinnung von Phosphortrioxyd nach Thorpe und Tutton[1]) durch Verbrennung von Phosphor in trockenem

---

0,004 mg Phosphor am Spannungsabfall des Elektroskops während 5 Min. bemerkbar. — Bei Messung mit Binantelektrometer würden bis $4 \cdot 10^{-6}$ mg nachweisbar.

1) T. E. Thorpe und A. E. Tutton, Journ. Chem. Soc. 57. S. 445. 1890; 59. S. 1019. 1891.

Sauerstoffstrome gibt nur eine Ausbeute von höchstens einigen Prozent Phosphortrioxyd. In größerer Entfernung von langsam oxydierendem Phosphor dürften die Säuren des Pentoxyds überwiegen. Oben wurde noch Ionenbildung in erheblichem Abstande bis zu 1 m in günstigen Fällen nachgewiesen. Auch die starke Neubildung von Ionen bei plötzlichem Temperatursturz (I. Teil, Kap. II) fand in größerem Abstande vom Phosphor statt.[1]) Reines Phosphortrioxyd leuchtet bekanntlich intensiv in Luft, weil es kräftig oxydiert. In der allmählichen Entstehung der Ionen im Luftstrome möchten wir eine weitere Stütze für unsere Auffassung sehen, daß eine sich vom Pentoxyd ableitende Säure zur Dissoziation gelangt.

In diesem Falle bleibt die Wahl zwischen der Orthophosphorsäure und der Pyrophosphorsäure. Die Orthophosphorsäure ist das Endprodukt der Säurebildung. Ihre Menge nimmt mit steigender Temperatur ständig in erheblichem Maße zu und man müßte bei ihrem Zerfall auch eine Zunahme der die Dissoziation besorgenden Mengen erwarten. Das trifft aber, wie aus der Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Temperatur hervorgeht, nicht zu. Die dissoziierende Menge bleibt (Abschnitt I) bei variabler Temperatur konstant. Außerdem dissoziiert die Orthophosphorsäure nicht stark; maximal vermögen in Lösung nur drei Wasserstoffatome als Ionen aufzutreten, im allgemeinen spaltet sie nur ein Ion ab.

Dagegen spricht alles für die Dissoziation der Pyrophosphorsäure. Der Umstand, daß die neutrale dissoziierende Menge konstant bleibt, wird so begreiflich. Die Pyrophosphorsäure steht (vgl. oben die Zusammenstellung) der zeitlichen Bildung und ihrem Wassergehalte nach in der Mitte zwischen

1) Dazu sei über eine Beobachtung von G. C. Schmidt (Ann. d. Phys. 10, S. 718. 1903) folgendes gesagt. Es wurde ein Phosphor in einer geschlossenen Flasche verbrannt, in der sich eine Phosphorsäurelösung befand, auch die Glaswände waren gut benetzt. Bei Verbrennung des Phosphors zeigte sich nur geringe Leitfähigkeit. Erst, wenn die Flasche geschüttelt wurde, ohne daß Flüssigkeit verspritzte, war plötzlich sehr hohe Leitfähigkeit vorhanden. Die Veranlassung hierzu ist in dem Ausgleich von Temperaturdifferenzen im Innern der Flasche zu sehen. Der Phosphornebel wirbelte hin und her und infolgedessen wurde die dissoziationsfähige Phosphorsäure plötzlich von hoher auf niedere Temperatur übergeführt, was, wie im I. Teil, Abschnitt II gezeigt wurde, eine sehr kräftige Zunahme der Ionenbildung zur Folge hat.

der Metaphosphorsäure und der Orthophosphorsäure, welche durch Bindung von je zwei Wassermolekülen entstehen. Die Konstanz der dissoziierenden Mengen erklären wir in der Weise, daß bei jeder Temperatur die gleiche Menge der Metaphosphorsäure in die Pyrophosphorsäure, wie an Pyrophosphorsäure in die Orthophosphorsäure übergeht. Die jeweils zur Dissoziation gelangende Menge der Pyrophosphorsäure bleibt somit im ganzen Temperaturgebiet konstant. Diese Erklärung, wenn auch im einzelnen nicht durchsichtig, scheint sehr einleuchtend. Das anfängliche Vorhandensein der Metaphosphorsäure nehmen wir an, und das ist auch wahrscheinlich, da die Wassermoleküle in zeitlicher Folge gebunden werden.

Die Pyrophosphorsäure neigt, wie es scheint, am stärksten von allen Phosphorsäuren zur Dissoziation. Alle ihre Wasserstoffatome vermögen in Lösung als Ionen aufzutreten. Schenck sagt[1]): „Die Pyrophosphorsäure hat große Neigung zur Bildung komplexer Ionen." Man kennt in Lösung nur Salze von der Form $M_4P_2O_7$ und $M_2H_2P_2O_7$, zwei- und vierfache Aufspaltung, welche mit den oben vorwiegend gefundenen Dissoziationsstufen (vgl. Tab. 4) vorzüglich übereinstimmt.

Ferner nimmt die Basizität der Säuren des Phosphors mit Zunahme der Sauerstoffatome zu. Die Pyrophosphorsäure hat die meisten Sauerstoffatome mit Ausnahme der Orthophosphorsäure, welche wir aber aus den bemerkten Gründen für den vorliegenden Zweck nicht heranziehen können.

Die zur Bildung mehrfach geladener Ionen erforderliche hohe Energie weist ebenfalls auf die Dissoziation der Pyrophosphorsäure hin (näheres unten). Ihre Bildungswärme beträgt 533 Kal. ($H_4P_2O_7$, flüssig). Bei Oxydation von Phosphortrioxyd zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5) wird eine Energie von rund 300 Kal. frei, während Phosphortrioxyd (P_2O_3) 75 Kal. und die davon abgeleitete Pyrophosphorige Säure ($H_4P_2O_5$, flüssig) nur 383 Kal. entwickelt.

Die Bildung und Dissoziation der Pyrophosphorsäure erfolgt gleichzeitig mit der Bildung des Pentoxyds, wie schon oben bemerkt. Die kristallisierte Pyrophosphorsäure ist z. B. in Dampfform nicht leitend. Erst wenn durch Erwärmen eine Rückbildung zu elementarem Phosphor stattfindet und dieser

1) R. Schenck, a. a. O.

seinerseits oxydiert, was an einem rötlichen Niederschlag kenntlich wird, sind Ionen vorhanden.[1])

Auf Grund obiger Überlegungen glauben wir aussagen zu können, daß die Ionisation durch die *Dissoziation der Pyrophosphorsäure* zustande kommt, deren Vorhandensein bei der langsamen Oxydation dadurch nachgewiesen ist und deren nähere Existenzbedingungen hinsichtlich des Auftretens mehrfach geladener Ionen wie auch ihres Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen aus dieser Untersuchung ersichtlich sind.

Über die Frage der zur Bildung mehrfach geladener Ionen erforderlichen Energie möchten wir noch folgendes hinzufügen. Es ergab sich, daß der häufige Zerfall in einfach geladene Ionen bei Temperatursteigerung in steigende Basizität überging, so daß überwiegend maximal vierfache Aufspaltung, in besonderen Fällen achtfach geladene Ionen vorlagen. Ein annähernder Wert für die zu Erzeugung derart hoch geladener Ionen erforderlichen Dissoziationsarbeit würde folgender sein. Unter Zugrundelegung der Formel $A = \frac{n_1 n_2 e^2}{D r}$, wo bedeuten A die Dissoziationsarbeit, n_1 bzw n_2 die Zahl der Elementarquanten der dissoziierenden Ionen, e das Elementarquantum, D die Dielektrizitätskonstante und r der Abstand der positiven von der negativen Ladung im Molekül, berechnet sich z. B. aus der Dissoziationswärme von Wasser (H^+aq, OH^-aq), welche 13,7 Kal. beträgt, ein Abstand der Ladungen von $0{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm. Es scheint allerdings fraglich, ob der volle Betrag der Dielektrizitätskonstante angenommen werden kann, da ein großer Teil der Dissoziationsarbeit in einem Ladungsabstand bis zu einem Moleküldurchmesser geleistet werden dürfte. Daher dürfte der oben berechnete Abstand möglicherweise größer ausfallen. Zur Erzeugung eines einfach geladenen Ionenpaares im Dielektrikum Wasser ist nach obigem eine Energie von $9 \cdot 10^{-13}$ Erg erforderlich. Auch im vorliegenden Falle vollzieht sich die

1) Der von Schenck und Breuning (a. a. O.) mitgeteilte Versuch über die Kondensation der Phosphoroxyde bei $-180°$ und den bei $-80°$ scheinbar vorhandenen merklichen Dampfdruck eines aktiven Produktes, einer Phosphoremanation, ist nicht ganz durchsichtig. Es dürfte sich um Phosphortrioxyddämpfe handeln, welche vermutlich im Rohre zwischen Elektrometer und nächstem Temperaturbad niedergeschlagen und bei Nachlassen der Kühlung, statt flüssige Luft Kohlensäurebad, wieder frei wurden.

Dissoziation in dem Ladungsabstand, in dem der überwiegende Teil der Dissoziationsarbeit geleistet wird, in einer Wasserhülle, da bereits im Moment der Dissoziation mehrere Wassermoleküle angelagert sind. Es wurde oben gezeigt, daß in Luft von Zimmerfeuchtigkeit der Übergang zu einer höheren Dissoziationsstufe schneller erfolgt als in getrockneter Luft und die jeweilige Dissoziationsstufe unter sonst gleichen Bedingungen höher als in getrockneter Luft ausfällt. Im extremen Falle achtfacher Ionenladung berechnet sich eine Dissoziationsenergie von $5{,}76 \cdot 10^{-11}$ Erg pro Molekül.

Letzterer Wert ist von der Größenordnung des für die Bildungswärme sich ergebenden Wertes. Die Bildungswärme der Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$, flüssig) aus den Elementen beträgt 533 Kal.; legen wir die oben erhaltene Molekularformel $H_8P_4O_{14}$ zugrunde, so ergibt sich mit Berücksichtigung der Verdampfung ein Betrag von rund 1000 Kal. $= 4{,}2 \cdot 10^{13}$ Erg, woraus eine Wärmetönung von $7 \cdot 10^{-11}$ Erg pro gebildetes Säuremolekül resultiert. Dieser Wert fällt etwas größer aus als der oben angegebene Betrag für achtfach geladene Ionen und beträgt etwa das 80fache der zur Erzeugung eines einfach geladenen Ionenpaares erforderlichen Energie.

Die Frage, wie die zur Dissoziation erforderliche Summation der Energie im Molekül sich vollzieht, dürfte zwar auch von allgemeinerem Interesse sein, scheint aber vorläufig im einzelnen nicht näher übersehbar. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auf rund 1 Million zur Oxydation verbrauchter Sauerstoffmoleküle nur ein gebildetes Ion kommt. Der zur Dissoziation gelangende Anteil der gesamten Säuremengen ist also als relativ außerordentlich klein anzusehen. Der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationsstufe, ihre anfängliche Zunahme und ihr allmählicher Rückgang, die allmähliche Entstehung der Ionen im Luftstrome und die starke Zunahme der freien Ladung bei plötzlich abnehmender Temperatur dürften auf komplizierte Verhältnisse hinweisen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Untersuchung der Ionenausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt folgendes. Der Verlauf der Ionenausbeuten bei steigender und bei fallender Temperatur ist verschieden. Im allgemeinen nimmt mit steigender Tempe-

ratur die Ionenausbeute zu und fällt nach Überschreitung eines mehr oder weniger breiten Maximums in die Nähe des anfangs vorhandenen Wertes ab. Oft bilden sich mehrere Maxima in Spitzen- oder Höckerform, teilweise wird bei Temperaturen zwischen 35 bis 40° kurz vor der Entflammung noch eine kleine Spitze sichtbar. Die Ausbeute im Maximum ist innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig von der Größe des Phosphors. Feuchtigkeitsschichten auf der Oberfläche des Phosphors sind unbeteiligt an dem Zustandekommen des Maximums. In getrockneter Luft setzt die Ionenbildung erst bei höherer Temperatur ein.

Die Höhe und Lage des Maximums wird durch die Temperatur, bei welcher der Phosphor dem Luftstrom ausgesetzt wird, deutlich beeinflußt. Bei niederer Temperatur steigt die Kurve schnell zu einem hohen spitzen Maximum an, bei Temperaturen oberhalb 20° erfolgt der Anstieg allmählich zu einem breiten, flachen Maximum. In feuchter Luft fallen die Kurven gleichmäßiger aus. Die in getrockneter Luft vorhandenen Spitzen und Einschnitte kommen nicht zum Vorschein. Der Feuchtigkeitsgehalt hat die Tendenz, das Maximum mit schnellem Anstieg entstehen zu lassen und länger konstant zu halten.

Bei fallender Temperatur kommt z. T. kein Maximum zur Ausbildung, z. T. nur ein sehr schwaches Maximum. Die Ausbeute nimmt bei niederer Temperatur bis unter den anfänglich vorhandenen Wert gegen Null ab.

2. Über die Deutung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur. Da ohne Wasserdampf keine Ionen entstehen, so schließen wir mit bezug auf die im ersten Teil erhaltenen Ergebnisse über Mehrfachladung der Ionen (die negativen Ionen sind vorzugsweise mehrfach geladen), daß die Ionisation durch die Dissoziation einer im Verlauf der Oxydation entstehenden Säure des Phosphors zustande kommt.

Aus dem erhaltenen Kurvenlauf gehen 2 Regelmäßigkeiten hervor, 1. die anfängliche Ladung bei Einführung des Phosphors in den Luftstrom stimmt, abgesehen von besonderen Ausnahmen, mit der kurz vor Entflammung vorhandenen Aufladung überein. 2. Die Ladung im Maximum einer Kurve beträgt ein ganzes Vielfaches der der Anfangstemperatur ent-

sprechenden Ladung. — Der Grund zu diesen Gesetzmäßigkeiten wird in folgendem gesehen.

Die Menge der dissoziierenden Säure bleibt im ganzen Temperaturintervall angenähert konstant. Die Ausbildung der Maxima wird durch verschiedenstufige Dissoziation verursacht.

Auf solche Weise wird das beobachtete ganzzahlige Verhältnis verständlich. Teilweise beträgt bei hoher Temperatur im Abstieg der Kurve die Ladung ebenfalls ein ganzzahliges Vielfaches der anfänglichen Ladung, was besagt, daß die anfängliche Dissoziationsstufe noch nicht wieder erreicht ist. Dieser Umstand spricht daher nicht gegen die Konstanz der dissoziierenden Menge.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß das ganzzahlige Verhältnis der maximal vorhandenen zu der anfänglichen Ladung angibt, ein wievielfaches die Dissoziationsstufe im Maximum von der zu Anfang vorhandenen Aufspaltung beträgt. Ist die anfänglich vorhandene Dissoziationsstufe bekannt, so ergibt sich aus der im Maximum vorhandenen Dissoziationsstufe die Zahl der Elementarquanten, mit denen ein negativ geladenes Ion im Maximum geladen ist. So ist es möglich, die maximal erreichbare Ladung eines Ions zu bestimmen. In einem besonderen Falle wird maximal ein achtfaches Vielfaches der Anfangsladung erhalten. Auf Grund von Überlegungen, die sich auf die im I. Teil mitgeteilte Proportionalität der angelagerten Masse mit der Ionenladung stützen, ergibt sich, daß im allgemeinen, sicherlich in dem Falle des achtfachen Vielfachen, anfänglich einfach geladene Ionen vorliegen. Dies berechtigt mit Rücksicht auf die bei verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Vielfachen zu dem Schluß, daß maximal achtfach geladene negative Ionen aufzutreten vermögen. Die betreffende Säure vermag maximal achtbasisch, vorwiegend ein-, zwei- und vierbasisch zu dissoziieren.

3. Alle Beobachtungen sprechen dafür, daß die dissoziierende Säure erst bei Reaktion von Phosphorpentoxyd mit Wasserdampf entsteht. Für den vorliegenden Zweck kommen die Pyrophosphorsäure und die Orthophosphorsäure in Betracht. Letztere ist nur eine mittelstarke Säure und ihre Menge nimmt, da sie das Endprodukt der Säurereihe darstellt, mit wachsender Temperatur ständig zu. Die beobachtete Konstanz der dissoziierenden Säuremenge bliebe demgegenüber nicht

recht verständlich. Dagegen werden wir auf Grund aller experimentellen Anhaltspunkte zu dem Schlusse geführt, daß die Ionenbildung durch die *Dissoziation der Pyrophosphorsäure* zustande kommt. Die Konstanz der Säuremenge wird so begreiflich, da die Pyrophosphorsäure ihrem Wassergehalt und ihrer zeitlichen Bildung nach zwischen der Metaphosphorsäure und der Orthophosphorsäure steht.

Für die Dissoziation der Pyrophosphorsäure liegen im Falle der langsamen, energiereichen Oxydation des Phosphors sehr günstige energetische Bedingungen vor, welche die maximal achtfache Aufspaltung ermöglichen. Im einzelnen läßt sich zwar die ermittelte Beziehung der Dissoziationsstufe zu der jeweiligen Temperatur nicht übersehen, jedoch ist beachtenswert, daß nur ein verschwindend geringer Prozentsatz der gesamten erzeugten Säuremenge zur Dissoziation gelangt, da auf etwa 10^5 gebildete Säuremoleküle nur ein gebildetes Ion kommt.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institute der Technischen Hochschule München ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Geheimrat J. Zenneck für gern gewährte Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, März 1927.

(Eingegangen 17. März 1927)

5. *Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen;* *von G. Borelius*

In einer neulichst veröffentlichten Arbeit[1]) wurden die Gesetzmäßigkeiten des Durchgangs von Wasserstoff durch Metallwände untersucht. Die dabei zunächst beobachtete Durchgangsgeschwindigkeit ist von zwei Faktoren abhängig, einerseits die Löslichkeit des Wasserstoffs in dem Metalle, andererseits die Diffusionsfähigkeit. Hier folgt nun eine durch die frühere Arbeit angeregte Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit auf Grund älterer Messungen und eine Theorie derselben, sowie eine Diskussion der Natur der Diffusion des Wasserstoffs in den Metallen. Die Behandlung soll sich, mit Ausschluß der speziellen Verhältnisse in Palladium und gewissen anderen Metallen bei niederen Temperaturen und hohen Drucken und der Hydridbildung, auf die Verhältnisse bei höheren Temperaturen beschränken.

1. Experimentelle Resultate betreffend die Löslichkeit

Die Löslichkeit bei höheren Temperaturen ist uns bekannt hauptsächlich durch die umfassenden Arbeiten von Sieverts und seinen Mitarbeitern aus den Jahren 1907—15. Von den zahlreichen Veröffentlichungen dieser Schule werden wir im folgenden nur die angeben, denen wir direkt Material entnehmen werden.

Die Untersuchungen von Sieverts umfassen u. a. die Wasserstofflöslichkeit in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei Cu, Fe und Ni[2]), Pt[3]), Pd[4]) und Legierungen von Pd mit Au, Ag und Pt.[5])

1) G. Borelius und S. Lindblom, Ann. d. Phys. 82. S. 201. 1927.
2) A. Sieverts, Ztschr. f. phys. Chem. 77. S. 591. 1911.
3) A. Sieverts und E. Jurisch, Chem. Ber. 45. S. 221. 1912.
4) A. Sieverts, Ztschr. f. phys. Chem. 88. S. 103. 1914 und 88. S. 451. 1914.
5) A. Sieverts, E. Jurisch und A. Metz, Ztschr. f. anorg. Chem. 92. S. 329. 1915.

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck p bei konstanter Temperatur ist immer bei höheren Temperaturen Proportionalität mit $\sqrt{p}$ gefunden worden. Die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck wird von Sieverts durch Kurven in Konzentrations-Temperaturdiagrammen dargestellt und dazu wird bemerkt, daß diese Kurven in bestimmten Temperaturgebieten ziemlich geradlinig sind. Die Natur der

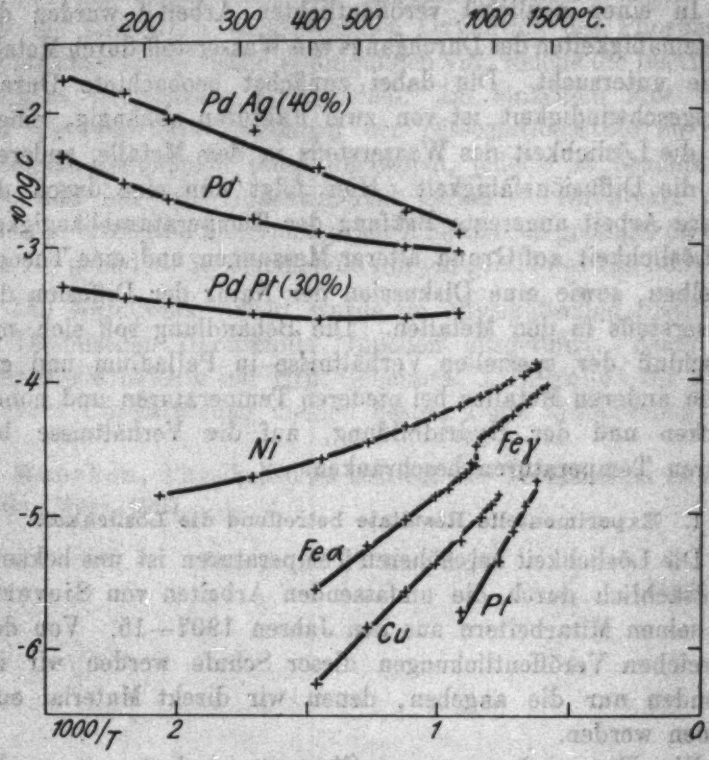


Fig. 1

Temperaturabhängigkeit ist aber, soweit ich gefunden habe, bei Sieverts nie näher diskutiert worden.

Da nun die Temperaturabhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch die Metalle sich überwiegend von einem Faktor $e^{-b/T}$ beherrscht erwiesen hatte[1]), so daß der Logarithmus der bei konstantem Druck durchtretenden Menge gegen $1/T$ aufgetragen, weitgehend geradlinige

1) G. Borelius und S. Lindblom, a. a. O.

Kurven gab, lag es nahe zu untersuchen, ob dies nicht auf eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zurückzuführen sei. In der Fig. 1 sind nun die Resultate Sieverts, betreffend Löslichkeit bei Atmosphärendruck, in ähnlicher Weise, d. h. in einem $\log c - 1/T$-Diagramme (c Konzentration in g/ccm), dargestellt. Die Figur enthält sämtliche näher untersuchte reine, feste Metalle und zwei Beispiele der untersuchten Legierungen.

Die Kurven sind nun in Wirklichkeit bei hohen Temperaturen auffallend geradlinig, und weiter fällt auf, wie sie gegen einem engen Gebiet von der $1/T = 0$-Achse konvergieren. Man kann deshalb die Temperaturabhängigkeit durch eine Gleichung der Form

$$\log c = \log \alpha - \frac{\beta}{T} \tag{1}$$

oder

$$c = \alpha e^{-\beta/T} \tag{2}$$

darstellen, wo die α bei hohen Temperaturen verhältnismäßig wenig temperaturabhängig sind und für verschiedene Metalle angenähert denselben Wert haben, während die Löslichkeit hauptsächlich durch die Größe von β bestimmt wird.

2. Berechnung der Löslichkeit

Wir gehen erstens von der Annahme aus, daß der im Metalle gelöste Wasserstoff überwiegend einatomig ist. Diese Annahme erklärt in einfacher Weise die Proportionalität mit $\sqrt{p}$ und ist aus diesem Grund von früheren Forschern allgemein angenommen worden. Sie ist zwar nicht die einzig mögliche, wird aber besonders auch durch die folgenden Resultate gerechtfertigt.

Wir haben dann zur Berechnung der Konzentration c_1 im Metalle einerseits das Gesetz von Henry auf die Gleichgewichte der Wasserstoffatome angewendet:

$$c_1 = k p_1, \tag{3}$$

wo p_1 der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs ist und k nur von der Temperatur und vom Material abhängt. Andererseits gilt in der Gasphase das Massenwirkungsgesetz

$$p_1^2 = K p_2, \tag{4}$$

wo p_2 Partialdruck der H_2-Moleküle (nahe gleich dem Totaldruck) und K die Dissoziationskonstante ist. Wir wollen hier und im folgenden Drucke in Atm., Konzentrationen in g/ccm rechnen. Die Brauchbarkeit dieser Gleichungen folgt aus dem Verteilungssatz von Nernst[1]) und ist gerade für das Wasserstoffgleichgewicht von Richardson[2]) thermodynamisch aufgewiesen worden. Um einen Ausdruck für c_1 zu erreichen, ist es somit notwendig, die Temperaturfunktionen k und K dieser beiden Gleichungen zu berechnen.

Wir wenden uns zuerst der Gleichung (3) zu und machen den für unsere Berechnung grundlegenden Ansatz, daß die Wasserstoffatome im Metalle frei sind, d. h. wie in der Gasphase drei translatorische Freiheitsgrade haben. Nach einem bekannten Verteilungssatz der statistischen Mechanik ist dann

$$c_1 = \gamma_1 v e^{U/RT}, \tag{5}$$

wenn γ_1 die Konzentration der H-Atome in der Gasphase ist, U die Energie, die nötig ist, um ein Grammatom H aus dem Metall in die Gasphase überzuführen, R die Gaskonstante pro Mol, wie U in gcal gerechnet, und v das den Wasserstoffatomen pro ccm des Metalls zwischen den Metallatomen zur Verfügung stehende Volumen. Wir müssen erwarten, daß v von der Größenordnung 1 aber kleiner als 1 sein soll. Die Gasgleichung gibt weiter

$$\gamma_1 = \frac{M_1}{R^1 T} p_1, \tag{6}$$

wo das Molgewicht des einatomigen Wasserstoffs $M_1 = 1{,}008$ ist, und die Gaskonstante den Wert $R^1 = 82{,}04$ atm. ccm/Grad hat. (5) und (6) geben

$$c_1 = \frac{1{,}008}{82{,}04} \frac{v}{T} e^{U/RT} p_1 \tag{7}$$

als Ausdruck für das Gesetz von Henry (3), (4) und (7) geben weiter, wenn wir p_2 gleich dem Totaldruck p setzen, was ja bei nicht besonders hohen Temperaturen gestattet ist

$$c_1 = \frac{1{,}008}{82{,}04} \frac{v}{T} e^{U/RT} K^{1/2} p^{1/2} \tag{8}$$

oder logarithmiert, mit Benutzen von 10-Logarithmen,

1) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 563. 1921.
2) O. W. Richardson, Phil. Mag. 7. S. 266. 1904.

$$(9)\quad \begin{cases} \log c_1 = \dfrac{U}{2{,}3\ldots R}\cdot\dfrac{1}{T} - \log T + \log v + \dfrac{1}{2}\log K \\ \qquad\qquad + \dfrac{1}{2}\log p + \log\dfrac{1{,}008}{84{,}02}. \end{cases}$$

Unsere nächste Aufgabe ist die Berechnung der Dissoziationskonstante K der Gleichung (4). Die folgende Berechnung unterscheidet sich nicht prinzipiell von der anderer Autoren[1]) wird aber, um die Temperaturabhängigkeit möglichst genau kennen zu lernen, durchgeführt. Nach einem bekannten Satz der Thermodynamik ist

$$(10)\quad \frac{d\ln K}{dT} = \frac{W}{RT^2},$$

wo W bei konstantem Drucke die Wärmetönung der Reaktion $2H \longrightarrow H_2$ ist. Für W gilt

$$(11)\quad W = W_0 + \frac{5}{2}RT - E_{r,s}.$$

W_0 ist dabei die Bildungswärme von H_2 aus $2H$ beim absoluten Nullpunkte, $\frac{1}{2}RT$ kommt von bei der Reaktion verlorener Translationsenergie, $1\ RT$ von der Druckarbeit, $E_{r,s}$ ist die Summe von Rotations- und Schwingungsenergie des Grammmoleküls H_2.

Gleichung (11) in (10) eingesetzt, gibt nun nach der Integration

$$(12)\quad \ln K = -\frac{W_0}{RT} + \frac{5}{2}\ln T - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{E_{r,s}\,dT}{T^2} + 2i_1 - i_2,$$

wo i_1 und i_2 die chemischen Konstanten von H und H_2 sind.

Gehen wir in (12) zu 10-Logarithmen über und führen den Wert von $\log K$ in (9) ein, erhalten wir endlich

$$(13)\quad \log c_1 = \log v + \frac{1}{2}\log p + \frac{\beta}{T} + \Sigma,$$

wo

$$(13')\quad \beta = \frac{U - 0{,}5\,W_0}{2{,}3\ldots R}$$

und

$$(13'')\quad \begin{cases} \Sigma = \dfrac{1}{4}\log T - \dfrac{1}{2\cdot 2{,}3\ldots R}\displaystyle\int_0^T \frac{E_{r,s}\,dT}{T^2} \\ \qquad + \dfrac{2i_1 - i_2}{2\cdot 2{,}3\ldots} + \log\dfrac{1{,}008}{84{,}02}. \end{cases}$$

1) K. Wohl, Ztschr. f. Elektrochem. 30. S. 49. 1924.

Σ kann nun numerisch ausgewertet werden. Das Integral habe ich, von den empirischen C_v-Werten ausgehend, durch doppelte graphische Integration ermittelt. Es ist dabei eine von Kemble und v. Vleck[1]) gemachte Zusammenstellung der experimentellen Resultate von Pier, Eucken, Escher, Scheel und Heuse und Croft benutzt worden. Die Resultate finden sich in der Tab. 1.

i_1 und i_2 sind nach der von Sackur, Tetrode, Stern u. a. aufgestellten theoretischen Formel

$$i = \ln (2\pi m)^{3/2} h^{-3} k^{5/2} \tag{14}$$

(m-Molekülmasse, h Plancksche Konstante, k Gaskonstante pro Molekül) berechnet. Man bekommt mit $m_1 = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$, $m_2 = 3{,}3 \cdot 10^{-24}$, $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ und $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ c. g. s.:

$$i_1 = 10{,}2 \text{ und } i_2 = 11{,}2 \text{ (lnbar} \cdot \text{grad}^{-5/2})$$

und es wird

$$2i_1 - i_2 = 9{,}2 \text{ (lnbar} \cdot \text{grad}^{-5/2})$$

und die Integrationskonstante der Gleichung (12), die die Dimension $\ln(\text{Atm.} \cdot \text{Grad}^{-5/2})$ hat, wird

$$2i_1 - i_2 = 9{,}2 - \ln \frac{\text{Atm.}}{\text{Bar}} = 9{,}2 - \ln 1{,}013 \cdot 10^6 = -4{,}8. \tag{15}$$

Die berechneten Σ-Werte sind auch in der Tab. 1 angegeben. Sie variieren in dem uns interessierenden Temperaturgebiete nur wenig.

Tabelle 1

T abs.	$\int_0^T \frac{dT}{T^3} \int_0^T C_v \, dT$ gcal/Grad	Σ
300	0,52	−2,39
500	1,12	2,40
700	1,61	2,41
1000	2,20	2,44
1500	2,97	2,48
2000	3,59	2,52

Die Kenntnis der Dissoziationswärme W_0 beim absoluten Nullpunkte ist für die Prüfung der theoretischen Resultate

1) E. C. Kemble und J. H. van Vleck, Phys. Rev. 21. S. 653. 1923.

dieser Arbeit nicht nötig. Sie wird nur für die spätere Berechnung der Größen U von Bedeutung. Dabei wollen wir den Wert $W_0 = 96000$ gcal benutzen. (Langmuir[1]) berechnet aus Wärmeleitmessungen $W_0 = 97000$, Wohl[2]) aus Explosionsversuchen mit Chlorknallgas 95000).

3. Prüfung der Theorie an den Messungen von Sieverts

Es gilt nun zu untersuchen, ob das Endresultat unserer Berechnungen, die Gleichung (13), geeignet ist, die experimentellen Resultate von Sieverts, die in der Fig. 1 zusammengestellt worden sind, wiederzugeben. Wir finden sogleich, daß die empirisch gefundene Temperaturabhängigkeit [Gleichung (1)] in ihren großen Zügen mit (13) übereinstimmt, wenn v und U konstant oder wenig temperaturabhängig angenommen werden.

Es fragt sich dann weiter, ob für v vernünftige Werte herauskommen. Wir müssen erwarten, daß v von der Größenordnung 1 aber kleiner als 1 sein soll. Zur Berechnung von v gehen wir folgendermaßen vor. Wir setzen in (13), da die Messungen bei Atmosphärendruck ausgeführt worden sind, $p = 1$, behandeln v für hohe Temperaturen als nahe konstant und bilden aus (13) näherungsweise

$$\frac{d \log c_1}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \beta + \frac{d \Sigma}{d\left(\frac{1}{T}\right)}. \tag{16}$$

Den Wert dieser Größe bestimmen wir graphisch aus den Neigungen der Kurven der Fig. 1 bei hohen Temperaturen, und bekommen nach Korrektion für $d\Sigma \Big/ d\left(\frac{1}{T}\right)$ die Werte von β. Die gemessenen Neigungen, die zugehörigen mittleren Temperaturen und die β-Werte sind in der Tab. 2 eingetragen. Mit Hilfe dieser β-Werte, Σ-Werte der Tab. 1 und der angegebenen, der Fig. 1 entnommenen Werte für $\log c_1$ berechnen wir dann gemäß (13) die v-Werte der 6. Spalte der Tab. 2. Wir sehen, daß die theoretische Voraussage über die Größenordnung von v gut, in Anbetracht der vielen heute noch unsicheren Momente der Berechnung sogar überraschend gut, erfüllt ist.

---

1) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. 29. S. 153. 1926.
2) K. Wohl, a. a. O.

Tabelle 2

Metall	T	$\frac{d \log c_1}{d\, 1/T}$	β	$\log c_1$	v	U
PdAg	1000	+ 800	+ 550	− 2,84	0,1	51000
Pd	1000	+ 180	− 70	− 3,03	0,3	48000
PdPt	1000	− 80	− 330	− 3,52	0 2	46000
Ni	1250	− 900	−1210	− 4,08	0,2	43000
Fe α	900	−1500	−1720	− 5,03	0,2	40000
Fe γ	1350	−1580	−1920	− 4,30	0,4	39000
Cu	1000	−2000	−2250	− 5,35	0,2	38000
Pt	1350	−3370	−3710	− 5,22	1,0	31000

In der Fig. 1 zeigen indessen die Kurven für Pd, PdPt und Ni, die über einem größeren Temperaturgebiete hinreichend genau gemessen worden sind, eine deutliche Krümmung. Wenn wir an der Gleichung (13) als Form für diese Kurven festhalten wollen, müssen wir, da Σ gut konstant ist, entweder v oder U temperaturabhängig annehmen. Es kann auch sein, daß die Krümmung mit den im Abschnitt 5 besprochenen besonderen Verhältnissen eben in Pd und Ni zusammenhängt.

Aus (13') können wir weiter, da W_0 angenähert bekannt ist, die Lösungswärme U der Metalle für einatomigen Wasserstoff erhalten. Die Werte der letzten Spalte der Tab. 2 sind mit $W_0 = 96\,000$ gcal/Mol berechnet worden.

4. Die Natur der Druckabhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit

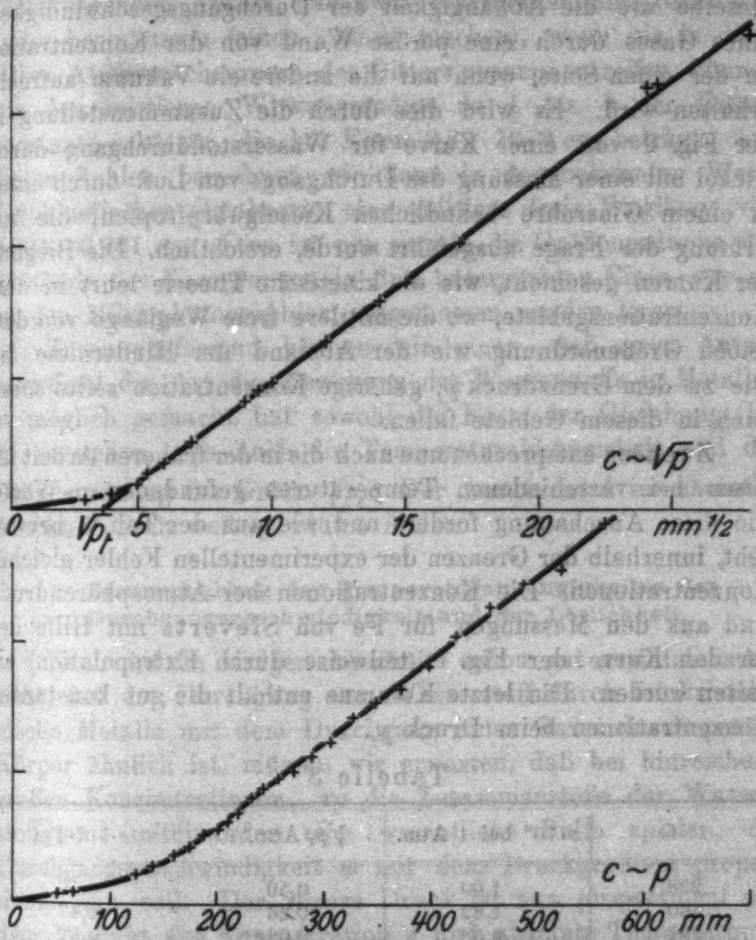
Lindblom und ich hatten gefunden, daß die durch eine Metallwand, an dessen Seiten die Drucke p und 0 aufrecht erhalten wurden, pro Sekunde durchtretende Menge Wasserstoff durch die Formel

$$m = \text{Konst.}\,(\sqrt{p} - \sqrt{p_i}) \tag{17}$$

wiedergegeben werden konnte. p_i wurde als Schwellenwert bezeichnet, die Durchgangsgeschwindigkeit geht aber nicht genau zu Null bei $p = p_i$, sondern die $m - \sqrt{p}$-Kurve biegt schon oberhalb $p = p_i$ von der Form (17) ab und geht in anderer Weise zu Null (vgl. die Fig. 2). Die Konzentration an der Druckseite der Metallwand folgt dagegen, soweit wir wissen, der Formel

$$c = \text{Konst.}\,\sqrt{p}. \tag{18}$$

Da wir im vorigen Abschnitt zu der Auffassung geführt wurden, daß die Wasserstoffatome im Metalle frei beweglich sind, liegt die Annahme nahe, daß der Mangel an Proportionalität zwischen m und c bei kleinen Konzentrationen auf eine Be-



Oben: Durchgang von Wasserstoff durch Nickel.
Unten: Durchgang von Luft durch Kieselguhr.

Fig. 2

grenzung der freien Weglängen im Metalle zurückzuführen ist. Es könnte das Metall wegen Hindernissen gegen die Strömung in der Form von fremden Einschlüssen, Korngrenzen u. a. sich gegen Wasserstoff so verhalten, wie ein

poröser Körper sich gegen Gase verhält. Wir können dreifache experimentelle Stütze dieser Annahme aufweisen.

Erstens ist die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit m von der Wasserstoffkonzentration an der Druckseite dieselbe wie die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit eines Gases durch eine poröse Wand von der Konzentration an der einen Seite, wenn auf die andere ein Vakuum aufrecht erhalten wird. Es wird dies durch die Zusammenstellung in der Fig. 2 von einer Kurve für Wasserstoffdurchgang durch Nickel mit einer Messung des Durchgangs von Luft durch einen in einem Glasrohre befindlichen Kieselguhrpfropfen, die zur Prüfung der Frage ausgeführt wurde, ersichtlich. Die Biegung der Kurven geschieht, wie die kinetische Theorie lehrt in dem Konzentrationsgebiete, wo die mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung wie der Abstand der Hindernisse ist. Die zu dem Grenzdruck p_t gehörige Konzentration sollte somit auch in diesem Gebiete fallen.

Zweitens entsprechen nun auch die in der früheren Arbeit für Eisen bei verschiedenen Temperaturen gefundenen p_t-Werte, wie diese Anschauung fordert und wie aus der Tab. 3 hervorgeht, innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler gleicher Konzentrationen. Die Konzentrationen bei Atmosphärendruck sind aus den Messungen für Fe von Sieverts mit Hilfe der geraden Kurve der Fig. 1 (teilweise durch Extrapolation) erhalten worden. Die letzte Kolumne enthält die gut konstanten Konzentrationen beim Druck p_t.

Tabelle 3

$t°$ C	$c \cdot 10^6$ bei 1 Atm.	$\sqrt{p_t}$ Atm.$^{1/2}$	$c \cdot 10^6 \cdot \sqrt{p_t}$
298	1,00	0,50	0,50
360	1,82	0,26	0,47
532	6,03	0,084	0,51
610	10,5	0,047	0,49
702	12,6	0,035	0,44

Drittens können wir aus den oben angeführten Messungen an einem entkohlten Eisenrohre wahrscheinlich machen, daß die Hindernisse gegen die freie Bewegung des Wasserstoffs in diesem Materiale einfach die Korngrenzen sind. Wir hatten in der Tab. 3 gefunden, daß die dem Grenzdruck p_t ent-

sprechende Konzentration im Mittel $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ g/ccm (auch mol/ccm) beträgt. Bei dieser Konzentration sollte somit die mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung wie der mittlere Abstand der Hindernisse sein. Machen wir nun den nächstliegenden Ansatz, daß zwei Wasserstoffatome dann einander beeinflussen (einen „Stoß" machen), wenn sie in demselben Atomzwischenraum des Gitters zusammentreffen, können wir den mittleren Wirkungsradius zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ der Gitterkonstante schätzen, die bei Eisen $2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt. Aus diesen Zahlen berechnen wir dann in der bekannten Weise der kinetischen Gastheorie eine mittlere freie Weglänge von 0,004—0,001 cm. Dies ist nun gerade die Größenordnung der Abstände der Korngrenzen in dem untersuchten Eisen, wie sie an den Mikrophotographien ausgemessen werden kann.

Zusammenfassend können wir sagen, daß unser Ansatz betreffend die Art der Bewegung des Wasserstoffs in Metallen es möglich gemacht hat sowohl die Form der Gleichung (17) zu verstehen, wie auch die Temperaturabhängigkeit und die Größenordnung der Größe $\sqrt{p_i}$. Der Ansatz wird im nächsten Abschnitt noch weitere Stütze finden.

5. Zusammenhang der Temperaturabhängigkeiten der Durchgangsgeschwindigkeit und der Löslichkeit

Nach der im vorigen Abschnitt schon gut gestützten Ansicht, daß der Durchgang von Wasserstoff durch feinkristallinische Metalle mit dem Durchgang eines Gases durch poröse Körper ähnlich ist, müssen wir erwarten, daß bei hinreichend großen Konzentrationen, wo die Zusammenstöße der Wasserstoffatome miteinander eine wesentliche Rolle spielen, die Durchgangsgeschwindigkeit m mit dem Druckgradient proportional sein soll. Der innere Druck ist nun proportional mit dem Produkt aus Konzentration c und absolute Temperatur T. Ist die Konzentration an der einen Seite der Metallwand c, an der anderen 0, soll deshalb sein

$$m = \text{Konst.}\, c \cdot T. \tag{19}$$

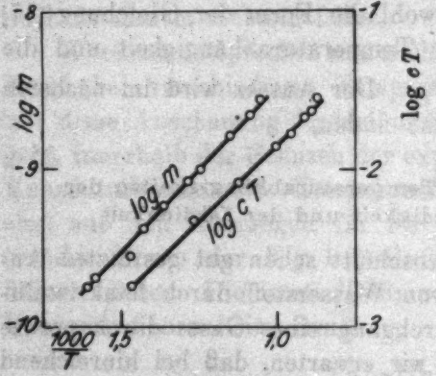
Zur Prüfung dieser Beziehung können wir vier Beispiele heranziehen, wo m und c freilich von verschiedenen Forschern aber doch in solcher Weise gemessen worden sind, daß ihre

Temperaturabhängigkeiten verglichen werden können. Wir machen den Vergleich so, daß wir sowohl $\log m$ als $\log cT$ für Atmosphärendruck gegen $1/T$ auftragen. Nach (19) muß dann gelten

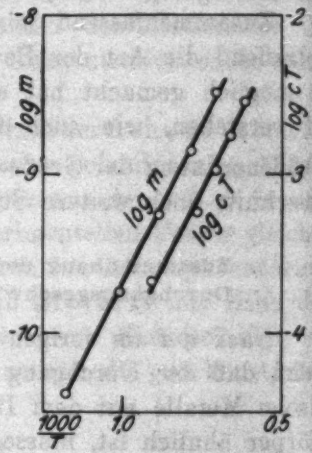
$$\log m = \text{Konst.} + \log cT \tag{20}$$

und die beiden Kurven müssen, falls (19) gültig ist, parallel verlaufen.

Eisen: c ist von Sieverts, m von Borelius und Lindblom gemessen worden. Die Fig. 3 zeigt, daß die Kurven für $\log m$ und $\log cT$ gut parallel laufen. Die Parallelität würde noch besser sein, wenn die untersten Punkte der $\log m$-Kurve für die Abweichungen vom $\sqrt{p}$-Gesetz, die sich hier beginnen bemerkbar zu machen, korrigiert wären.



Eisen.
Fig. 3



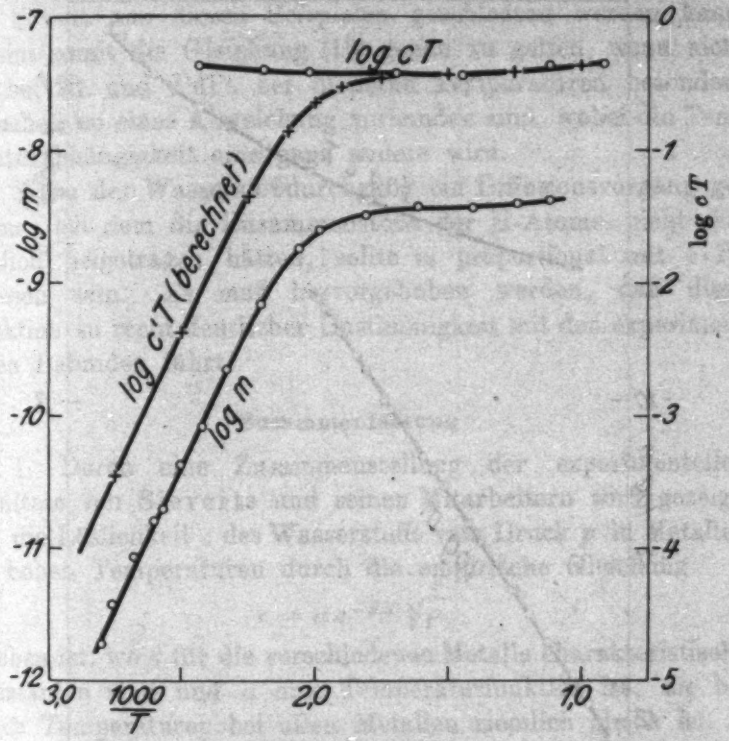
Platin.
Fig. 4

Platin: c ist von Sieverts und Jurisch, m von Richardson, Nicol und Parnell[1]) gemessen. Die Unsicherheit in c dürfte wegen der kleinen Löslichkeit verhältnismäßig groß sein. Die beiden Kurven der Fig. 4 sind innerhalb der Grenzen der experimentellen Unsicherheit parallel.

Palladium mit 20 Proz. Pt ist bezüglich m von Borelius und Lindblom untersucht worden. c ist für dieselbe Le-

1) O. W. Richardson, J. Nicol und P. Parnell, Phil. Mag. 8. S. 1. 1904.

gierung nicht direkt gemessen worden, kann aber mit guter Genauigkeit aus den Messungen von Sieverts, Jurisch und Metz an Pd mit 0, 10, 30 und 50 Proz. Pt graphisch ermittelt werden. Die Darstellung in der Fig. 5 zeigt völlige Parallelität von $\log m$ und $\log cT$ bei höheren Temperaturen.



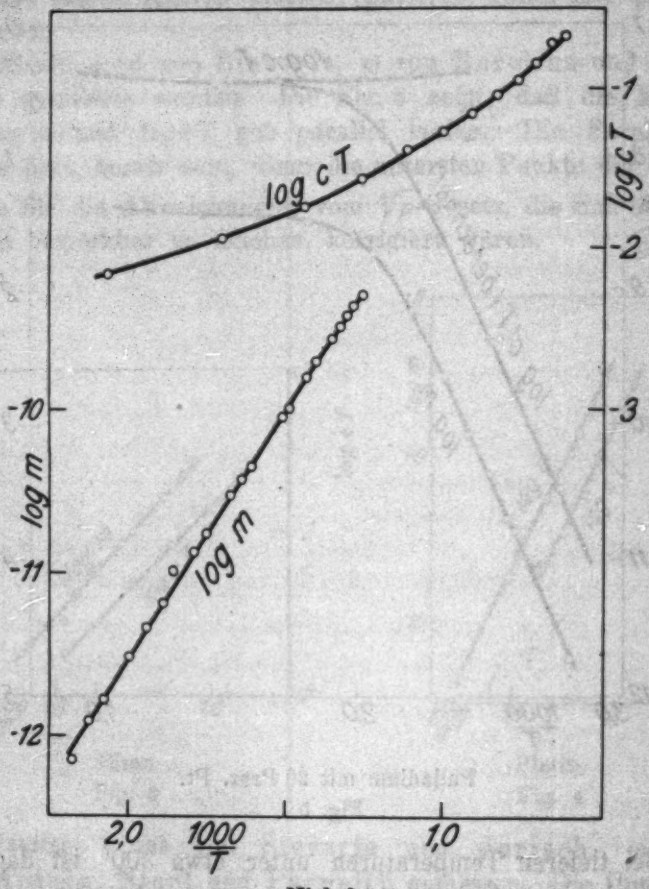
Palladium mit 20 Proz. Pt.
Fig. 5

Bei tieferen Temperaturen unter etwa 300° ist dagegen eine starke systematische Abweichung vorhanden, die eine besondere Ursache haben muß.

Die Form der empirischen $\log m$-Kurve würde auch bei niederen Temperaturen verständlich werden, wenn wir annehmen, daß die Konzentration c^1 der im Metalle über größere Strecken frei beweglichen H-Atome nur ein Teil der Gesamtkonzentration c ist, und wenn

(21) $$\frac{c^1}{c - c^1} = x \cdot e^{-y/T}$$

(x und y Konstanten) angesetzt wird. Mit $x = 7 \cdot 10^8$ und $y = 10000$ berechnen wir für $\log c^1 T$ die gestrichelte Kurve der Fig. 5, die der $\log m$-Kurve genau parallel geht. Der Ansatz (21) ist in der Tat theoretisch sehr naheliegend. Er ergibt sich z. B. wenn das H-Atom bei dem Übergang aus einem



Nickel.
Fig. 6

interatomaren Zwischenraum zum anderen eine Schwelle höherer potentieller Energie übersteigen muß. Eine Besprechung der möglichen molekularstatistischen Modelle würde aber zu weit führen, da wir sie noch in keiner anderen Weise prüfen können.

Nickel. Fig. 6 zeigt, daß die $\log cT$-Kurve nach Sieverts und die $\log m$-Kurve nach Borelius und Lindblom nicht

parallel gehen. Die Vermutung liegt am nächsten, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie bei PdPt bei den tieferen Temperaturen sind. Daß die Verschiedenheit der Nickelsorten so großen Einfluß haben sollte, ist wohl ausgeschlossen. Das von Lindblom und mir untersuchte Reinnickel hatte nur 0,5 Proz. Verunreinigungen (größtenteils Fe).

Soweit aus diesen Beispielen geschlossen werden kann, scheint somit die Gleichung (19) genau zu gelten, wenn nicht wie bei Ni und PdPt bei niederen Temperaturen besondere Ursachen zu einer Abweichung vorhanden sind, wobei die Temperaturabhängigkeit eine ganz andere wird.

Wäre der Wasserstoffdurchgang ein Diffusionsvorgang gewesen, bei dem die Zusammenstöße der H-Atome nicht wesentlich beigetragen hätten, sollte m proportional mit $c \cdot T^{1/2}$ gewesen sein. Es muß hervorgehoben werden, daß diese Funktion zu recht deutlicher Unstimmigkeit mit den experimentellen Befunden führt.

Zusammenfassung

1. Durch eine Zusammenstellung der experimentellen Resultate von Sieverts und seinen Mitarbeitern wird gezeigt, daß die Löslichkeit c des Wasserstoffs vom Druck p in Metallen bei hohen Temperaturen durch die empirische Gleichung

$$c = \alpha e^{-\beta/T} \sqrt{p}$$

gegeben ist, wo β für die verschiedenen Metalle charakteristische Konstanten sind und α eine Temperaturfunktion ist, die bei hohen Temperaturen bei allen Metallen ziemlich gleich ist.

2. Es wird eine Berechnung von c durchgeführt, die die obige Gleichung erklärt.

3. Die Theorie wird besonders auch dadurch gestützt, daß durch Vergleich mit der Erfahrung der Bruchteil des Metallvolumens, der den gelösten Wasserstoffatomen zur Verfügung steht, von der Größenordnung 1, aber kleiner als 1 herauskommt.

4. Borelius und Lindblom hatten gefunden, daß die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit m von Wasserstoff durch eine Metallwand, an dessen Seiten die Drucke p und 0 herrschten, bei konstanter Temperatur durch

$$m = \text{Konst.} (\sqrt{p} - \sqrt{p_i}),$$

wo $\sqrt{p_t}$ eine Temperaturfunktion ist, gegeben war. Die Annahme, daß der Durchgang des Wasserstoffs mit der Strömung von Gasen durch poröse Stoffe vergleichbar ist, und daß die Korngrenzen die Rolle der Hindernisse spielen, erklärt die allgemeine Form dieser Beziehung sowie die Größenordnung von $\sqrt{p_t}$ und seine bei Eisen gemessene Temperaturabhängigkeit.

5. Dieselbe Annahme gibt die Beziehung

$$m = \text{Konst} \cdot c \cdot T,$$

die für Fe und Pt, und für PdPt bei höheren Temperaturen erfüllt ist. Eine Abweichung davon bei PdPt bei tieferen Temperaturen und bei Ni kann durch den Ansatz quantitativ erklärt werden, daß hier nur ein Teil der gelösten H-Atome frei beweglich ist.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1927.

(Eingegangen 23. März 1927)

6. *Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken;* *von Hans Schiller*

(Nach Versuchen in Gemeinschaft mit N. Albrecht und F. Quittner)

Einleitung

Die Untersuchung der Elektrizitätsleitung in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken, über die ich in einigen früheren Arbeiten berichtete[1]), hatte mich zu der Ansicht geführt, daß dieselben Ionen, welche die Leitung bei niederen Feldstärken bewirken, auch für den Stromdurchgang bei hohen Feldstärken direkt oder indirekt verantwortlich seien. Da aber die Leitfähigkeit mit der Feldstärke erheblich ansteigt, so ist es überdies notwendig, mit wachsender Feldstärke eine Abänderung des Mechanismus der Ionenleitung anzunehmen. Sollte sich eine rein elektrolytische Leitung auch bei hohen Feldstärken herausstellen, dann könnte man vermuten, daß die Ionenbeweglichkeit bei hohen Feldstärken stark vergrößert ist. Andererseits wäre aber auch die Möglichkeit einer konstanten Ionenbeweglichkeit, dafür aber einer Vermehrung der Zahl der gleichzeitig wanderungsfähigen Ionen bei hohen Feldstärken gegeben. Wenn es sich aber erweisen sollte, daß die Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken elektronischen Charakter annimmt, wie man es nach den Vermutungen anderer Autoren[2]) zu erwarten hätte, dann wäre nach einem Vorgang zu suchen, der die Proportionalität der Zahl der Ladungsträger bei hohen Feldstärken mit der Zahl der bei niederen Feldstärken vorhandenen freien Ionen verständlich machen könnte.[3])

1) Vgl. insbesondere: Ann. d. Phys. 81. S. 32. 1926; daselbst auch weitere Literaturangaben.

2) H. H. Poole, Phil. Mag. 32. S. 112. 1916; Nature 107. S. 584. 1921; A. Güntherschulze, Physik. Ztschr. 24. S. 212. 1923.

3) Auf einen früher von mir vorgeschlagenen Erklärungsversuch, der die Leitfähigkeitserhöhung mit der Ausbildung von Gegenspannungen in Zusammenhang brachte, sei hier nur kurz verwiesen. Ich habe diese

Ein einwandfreier Nachweis von Ionenleitung kann nur durch Bestätigung des Faradayschen Gesetzes geführt werden. Eine solche konnte von den bei den vorhergehenden Untersuchungen verwendeten Dielektriken mit Erfolg nur an Glas versucht werden, weil sich bei diesem allein durch geeignete Formgebung die Stromstärke so steigern läßt, daß eine meßbare Massenabscheidung erwartet werden kann. Denn der Leitfähigkeitserhöhung durch Temperatursteigerung ist bald eine Grenze gesetzt, da damit auch die Feldstärke, die längere Zeit hindurch an ein Dielektrikum angelegt werden kann, sehr rasch abnimmt.

Die bisherigen Untersuchungen der Leitung bei hohen Feldstärken erstreckten sich auf amorphe Gläser, ferner auf Glimmer und Gips, Substanzen also, die zwar sicher kristallinisch, aber doch von sehr komplizierten chemischen Aufbau sind. Außerdem wurden von H. Gabler[1]) auch organische Dielektrika untersucht; dieser fand aber nur an Idonit reproduzierbare Ergebnisse. Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ließ sich durch eine Beziehung von der Form: $I = A \cdot e^{\alpha U}$ wiedergeben. (I Strom, U Spannung.) Nach den Versuchen von Poole und von mir gilt hingegen eine analoge Beziehung für den Zusammenhang von *Leitfähigkeit* und Spannung. Offenbar kann der Ansatz von Gabler für niedere Spannungen nicht gelten, da danach der Widerstand verschwinden würde. Für höhere Feldstärken geht er aber in die Poolesche Beziehung über.

Es war daher von Interesse, auch einfacher gebaute Kristalle zu untersuchen, deren Verhalten bei niederen Feldstärken schon eingehend studiert ist. Deshalb wurden Messungen vorläufig an Kalkspat und Quarz begonnen. Über das Ergebnis dieser Untersuchungen soll hier kurz berichtet werden.

Vorstellung a. a. O. S. 84 für nicht ausreichend erachtet. Sie wurde aber neuerdings von K Sinjelnikoff und A. Walther, Ztschr. f. Phys. 40. S. 786. 1927, allerdings ohne mich zu erwähnen, wieder aufgegriffen. Auf die Unzulänglichkeit ihrer Argumentation habe ich Ztschr. f. Phys. 42. S. 246. 1927 hingewiesen.

1) H. Gabler, Arch. f. Elektrotechnik 14. S. 406. 1925.

Experimenteller Teil[1])

1. Überprüfung des Faradayschen Gesetzes an Glas bei hohen Feldstärken (Versuche gemeinsam mit F. Quittner)

Zur Untersuchung gelangten Glasrohre aus gewöhnlichem Geräteglas und aus dem Schottschen Röhrenglas 1447 III, von etwa 5 mm lichter Weite, die an einem Ende zu einer dünnwandigen Glaskugel aufgeblasen waren. Das Glas 1447 III ist seiner Zusammensetzung nach mit dem von mir früher in Plattenform untersuchten optischen Glas 18859 identisch.[2]) Von jedem Kölbchen wurde zuerst eine Widerstands-Spannungscharakteristik aufgenommen. Als Stromzuführung dienten außen und innen wässerige Elektrolytlösungen. Die Spannung wurde durch ein Elektrometer nach Günther und Tegetmeyer, der Strom durch ein Zeigergalvanometer von Keiser und Schmidt gemessen. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung läßt sich näherungsweise durch die Beziehung:

$$\log R = \alpha - \beta \cdot E$$

darstellen.

Hierin bedeutet log den Briggsschen Logarithmus, R den Widerstand, E die Spannung, gemessen in 10^6 Volt; α und β sind Konstanten. Für den Zusammenhang zwischen *spezifischem* Widerstand ϱ und Feldstärke hat sich nun für verschiedene Glassorten die Beziehung:

$$\log \varrho = A - BX$$

als gut erfüllt erwiesen. Die Konstante B ergibt sich, wenn man die Feldstärke X in 10^6 Volt/cm mißt, näherungsweise zu 1. Nimmt man B als von der Dicke unabhängig an — tatsächlich trifft dies nicht ganz zu —, dann gilt wegen $R = \varrho \cdot d/f$ und $E = Xd$ (d Dicke, f Größe der elektrolysierten Fläche), $d = B/\beta$ cm oder angenähert auch $d = 1/\beta$ cm.

---

1) Bezüglich näherer Details der Versuchsanordnung und -durchführung sei auf die ausführlichen Darstellungen in den Wiener Dissertationen von N. Albrecht und F. Quittner, letztere auch im Auszug veröffentlicht in: Wiener Berichte 136. 1927 verwiesen.

2) Diese Angabe verdanke ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Hrn. Dr. E. Berger, der uns auch die nötigen Glasrohre in liebenswürdiger Weise überließ.

Man erhält so einen Anhaltspunkt für die Dicke der hauptsächlich am Stromdurchgang beteiligten Glasschicht und für den Betrag der wirksamen mittleren Feldstärke.

Für die eigentlichen Elektrolyseversuche und die Frage nach der Natur der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken, ist eine genaue Kenntnis der Feldstärke nicht nötig. Wir haben im allgemeinen mit Spannungen gearbeitet, bei denen die Leitfähigkeit auf den 5—10 fachen Betrag erhöht war. (Nach der oben auseinandergesetzten Näherung würden danach die Feldstärken zwischen 0,6 und $1 \cdot 10^6$ Volt/cm liegen.) Doch wurden auch Versuche mit höheren und niederen Spannungen durchgeführt.

Die Versuchsanordnung zur Ausführung der Elektrolyse ist durch Fig. 1 dargestellt. Die Versuchskölbchen waren

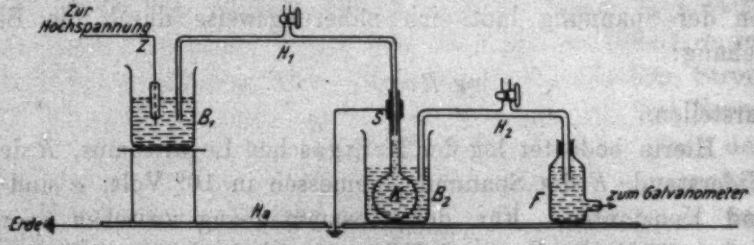


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Glaselektrolyse

dabei in der Regel mit 10^{-2} n Na_2SO_4 gefüllt.[1]) Passiert der Strom in der Richtung von außen nach innen die Kölbchenwand, dann wandern bei elektrolytischer Leitung Alkalionen äquivalent dem hindurchgehenden Strom aus dem Glase in die wässerige Lösung ein und diese bleibt daher neutral. Im Falle von elektronischer Leitung wird hingegen die Lösung entsprechend der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge sauer, da dann die ans Glas getriebenen SO_4-Ionen Säure nachbilden. Bei gemischter Leitung wird der Kölbcheninhalt zwar sauer, aber in geringerem Ausmaß als es bei rein metallischer Leitung erfolgen würde. Durch die Heberzuführung H_1 ist eine Störung durch Vorgänge an der anderen Elektrode ausgeschlossen.

1) Andere Versuchsanordnungen bei F. Quittner, a. a. O.

Die gesamte hindurchgegangene Elektrizitätsmenge wurde durch ein Coulombmeter F gemessen, das aus einem Fläschchen besteht, in welches seitlich ein kurzer Platindraht eingeschmolzen ist. Aus der Zunahme der Säureionenkonzentration im Verlaufe eines Versuches ergibt sich das interessierende Stromäquivalent.

Die Kölbchen wurden im allgemeinen bei einer Stromstärke von $6 \cdot 10^{-5}$ A 2 Stunden lang der Elektrolyse unterworfen. Die gesamte Elektrizitätsmenge war daher $4{,}4 \cdot 10^{-1}$ Coulomb, entsprechend $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalenten eines einwertigen Ions.[1]) Die Versuchstemperatur betrug bei dem gewöhnlichen Geräteglas 20°, bei Glas 1447 III 52° C.

Die Bestimmung der Zunahme des Säuregehaltes erfolgte durch Titration mit 10^{-3} n-$Ba(OH)_2$ und Jod–Eosin als Indikator nach den Angaben von Mylius und Förster.[2]) Diese hochempfindliche Methode hat unter anderem den großen Vorzug, daß das Titrationsergebnis nicht durch Aufnahme von Kohlensäure gefälscht wird; sie ergibt stets den gesamten Alkaligehalt der Lösung. Die Meßgenauigkeit der Titration kann mit $\pm$ 5 Proz. angegeben werden.

Es ergab sich aus 23 Versuchen mit gewöhnlichem Geräteglas ein Anteil der elektrolytischen Leitung von im Mittel 97 Proz., aus 9 Versuchen mit dem Schottschen Glas 1447 III ein solcher von im Mittel 99 Proz. Man kann danach wohl mit ausreichender Sicherheit behaupten, daß die Leitung im Glase bei niederen Temperaturen auch bei hohen Feldstärken rein elektrolytisch ist.[3])

Betreffs der Untersuchung der Einwanderung von Ionen aus wässeriger Lösung ins Glas sei auf die angeführte Arbeit von F. Quittner verwiesen.

---

1) Dies würde 10^{-4} g Na oder 50 mm³ Wasserstoffgas bei Atmosphärendruck entsprechen.

2) Berl. Ber. 24. S. 1482. 1891.

3) Drei Kölbchen aus gewöhnlichem Geräteglas, die sämtlich aus demselben Rohr verfertigt waren, zeigten erhebliche Abweichungen, und zwar bei niederen Feldstärken größere als bei hohen. Sie ergaben bei einer Reihe von Versuchen im Mittel nur 69 Proz. elektrolytische Leitung. Es handelt sich hierbei wohl um aus unbekannten Ursachen verändertes Glas.

2. **Elektrizitätsleitung in Glas bei sehr hohen Feldstärken**[1])

Die Untersuchung von Dielektriken in Form von dünnen planparallelen Platten ist zwar zur Feststellung des Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit und mittlerer Feldstärke die geeignetste, sie hat aber den Nachteil, daß infolge des störenden Einflusses der Randwirkung die Durchschlagsfestigkeit ganz wesentlich kleiner erscheint, als es der wahren dielektrischen Festigkeit des Materials entspricht. So wurden von H. Rochow[2]) im Laboratorium von W. O. Schumann an Glaslinsen Durchschlagsfestigkeiten gemessen, die ein Vielfaches der bisher nach Messungen an Platten angegebenen Werte betragen.

Bei meinen Untersuchungen an Glasplättchen konnte ich die Feldstärke nicht höher als bis höchstens $6 \cdot 10^5$ Volt/cm steigern, ohne daß ein Durchschlag eintrat. Die Verwendung von Glaskölbchen gibt aber ein einfaches Mittel zur Hand, die störende Randwirkung zumindest zu einem großen Teil auszuschließen. Allerdings bedeutet dies gleichzeitig einen Verzicht auf die genaue Kenntnis der Dimensionen und der angewandten Feldstärken. Aus der Aufnahme einer Widerstands-Spannungscharakteristik kann man sich aber, wie bereits ausgeführt, immerhin näherungsweise Kenntnis von diesen Größen verschaffen.

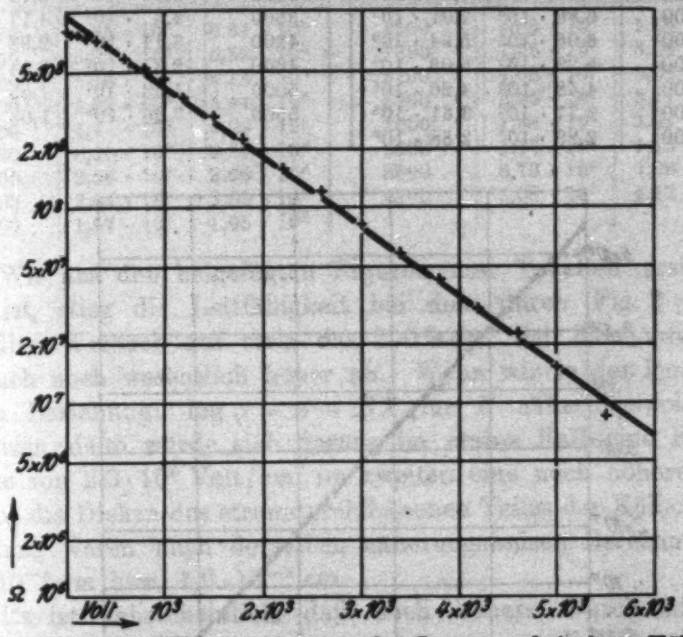
Die Stromspannungsmessung erfolgte an der Gleichstrom-Hochspannungsanordnung, wie sie a. a. O. S. 37 ff. von mir beschrieben ist. Die Versuchskölbchen wurden mit einer verdünnten Elektrolytlösung gefüllt und in ein Becherglas, in dem sich gleichfalls eine verdünnte Lösung befand, eingehängt. Um die Temperatur variieren zu können, wurde das Becherglas in ein Ölbad hineingestellt, das durch einen Gasbrenner geheizt werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Thermometer, welches in das Innere des Kölbchens hineinragte. Für den Ausschluß von Kriechströmen war in der üblichen Weise durch einen Schutzring gesorgt.

Es wurden Messungen sowohl mit Kölbchen aus gewöhnlichem Geräteglas als auch mit solchen aus dem Glase 1447 III

1) Diese und die folgenden Versuche mit Kristallen wurden gemeinsam mit N. Albrecht durchgeführt.

2) Arch. f. Elektrotechnik 14. S. 361. 1925.

ausgeführt. Hier sollen der Kürze halber nur die letzteren besprochen werden. Um einen vorzeitigen Durchschlag infolge elektrolytischer Zerstörung zu vermeiden, wurde bei jedem einzelnen Meßpunkt die Spannung nur etwa eine Minute angelegt. Das Versuchsergebnis an zwei Kölbchen, bei denen die Spannung bis zum Durchschlag gesteigert wurde, ist durch die Figg. 2 und 3 und die dazugehörigen Tabellen 1 und 2

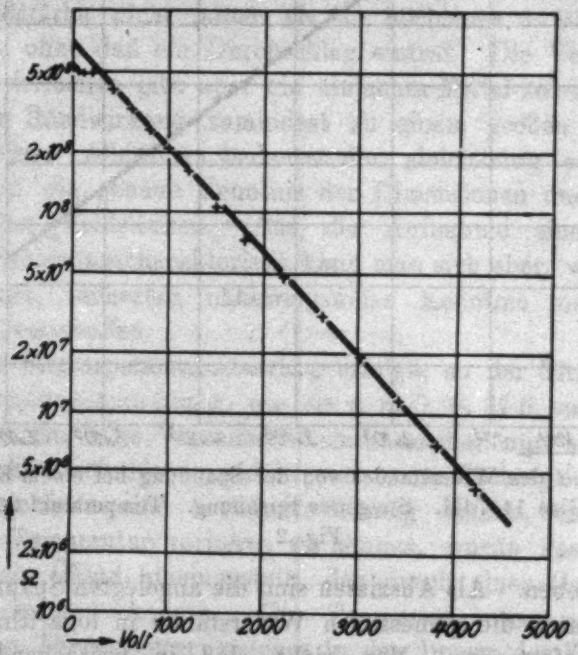


Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bei einem Kölbchen aus Glas 1447 III. Steigende Spannung. Temperatur: 20°.
Fig. 2

wiedergegeben. Als Abszissen sind die angelegten Spannungen, als Ordinaten die gemessenen Widerstände in logarithmischer Teilung aufgetragen. Man sieht, daß in weitgehender Annäherung eine exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung vorhanden ist. Nur bei den niedersten Spannungen nimmt der Widerstand langsamer als nach einer Exponentialfunktion ab. Dies stimmt mit den Ergebnissen, die an Glasplättchen insbesondere bei steigender Spannung häufig gefunden wurden, überein. Bei den Kölbchen kommt aber noch hinzu, daß bei niederen Spannungen auch die

Tabelle 1 zu Fig. 2

Spannung Volt	Widerstand gemessen	Widerstand berechnet	Spannung Volt	Widerstand gemessen	Widerstand berechnet
10	$7{,}85 \cdot 10^8$	$9{,}61 \cdot 10^8$	1800	$2{,}28 \cdot 10^8$	$1{,}74 \cdot 10^8$
50	$7{,}78 \cdot 10^8$	$9{,}58 \cdot 10^8$	2200	$1{,}57 \cdot 10^8$	$1{,}58 \cdot 10^8$
100	$7{,}86 \cdot 10^8$	$9{,}08 \cdot 10^8$	2600	$1{,}23 \cdot 10^8$	$1{,}17 \cdot 10^8$
200	$7{,}5 \cdot 10^8$	$8{,}28 \cdot 10^8$	3000	$8{,}43 \cdot 10^7$	$8{,}13 \cdot 10^7$
300	$7{,}29 \cdot 10^8$	$7{,}81 \cdot 10^8$	3400	$5{,}98 \cdot 10^7$	$5{,}78 \cdot 10^7$
400	$6{,}86 \cdot 10^8$	$7{,}01 \cdot 10^8$	3800	$4{,}3 \cdot 10^7$	$4{,}17 \cdot 10^7$
600	$6{,}06 \cdot 10^8$	$5{,}94 \cdot 10^8$	4200	$3{,}17 \cdot 10^7$	$2{,}98 \cdot 10^7$
800	$5{,}23 \cdot 10^8$	$5{,}03 \cdot 10^8$	4600	$2{,}3 \cdot 10^7$	$2{,}14 \cdot 10^7$
1000	$4{,}48 \cdot 10^8$	$4{,}26 \cdot 10^8$	5000	$1{,}53 \cdot 10^7$	$1{,}55 \cdot 10^7$
1200	$3{,}77 \cdot 10^8$	$3{,}61 \cdot 10^8$	5500	$7{,}96 \cdot 10^6$	$1{,}03 \cdot 10^7$
1500	$2{,}99 \cdot 10^8$	$2{,}88 \cdot 10^8$			



Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bei einem Kölbchen aus Glas 1447 III. Steigende Spannung. Temperatur: 20°.

Fig. 3

Leitung durch die relativ dickeren Teile der Kölbchenwandung eine Rolle spielt, deren Einfluß mit wachsender Feldstärke immer mehr zurücktritt. Aus der Tatsache, daß sich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung so weit-

gehend durch eine Exponentialfunktion darstellen läßt, kann man zurückschließen, daß die Dicke der hauptsächlich am Stromdurchgang beteiligten Partien des Kölbchens ziemlich gleichmäßig ist.

Tabelle 2 zu Fig. 3

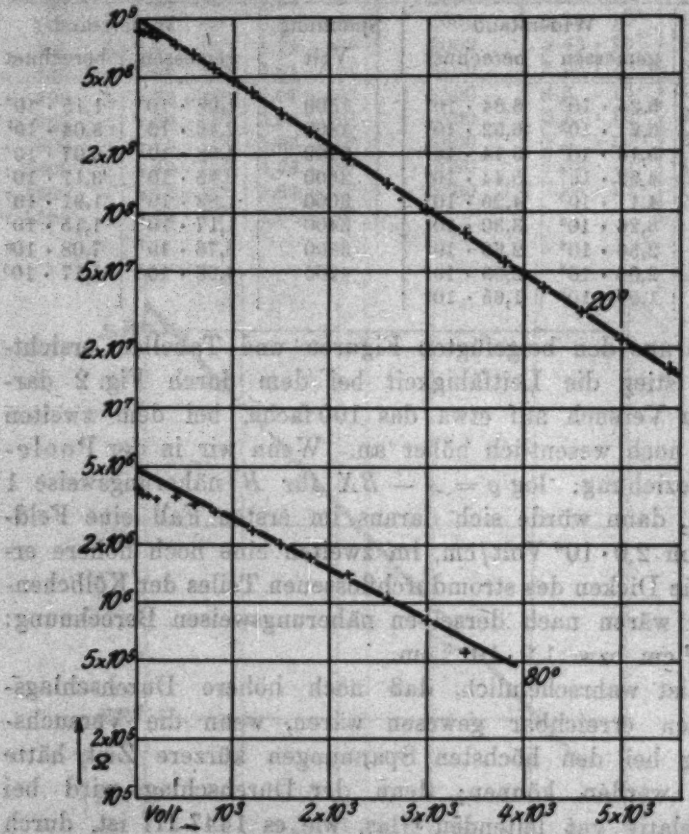
Spannung Volt	Widerstand gemessen	Widerstand berechnet	Spannung Volt	Widerstand gemessen	Widerstand berechnet
10	$5{,}25 \cdot 10^8$	$6.84 \cdot 10^8$	1500	$1{,}08 \cdot 10^8$	$1{,}15 \cdot 10^8$
50	$5{,}21 \cdot 10^8$	$6{,}52 \cdot 10^8$	1800	$7{,}46 \cdot 10^7$	$8{,}04 \cdot 10^7$
100	$5{,}16 \cdot 10^8$	$6{,}14 \cdot 10^8$	2200	$4{,}68 \cdot 10^7$	$5{,}07 \cdot 10^7$
200	$4{,}92 \cdot 10^8$	$5{,}44 \cdot 10^8$	2600	$2{,}98 \cdot 10^7$	$3{,}11 \cdot 10^7$
400	$4{,}1 \cdot 10^8$	$4{,}29 \cdot 10^8$	3000	$1{,}88 \cdot 10^7$	$1{,}91 \cdot 10^7$
600	$3{,}26 \cdot 10^8$	$3{,}30 \cdot 10^8$	3400	$1{,}17 \cdot 10^7$	$1{,}15 \cdot 10^7$
800	$2{,}56 \cdot 10^8$	$2{,}66 \cdot 10^8$	3800	$6{,}76 \cdot 10^7$	$7{,}08 \cdot 10^6$
1000	$2{,}04 \cdot 10^8$	$2{,}09 \cdot 10^8$	4200	$4{,}08 \cdot 10^7$	$4{,}17 \cdot 10^6$
1200	$1{,}57 \cdot 10^8$	$1{,}65 \cdot 10^8$			

Wie aus den beigefügten Figuren und Tabellen ersichtlich ist, stieg die Leitfähigkeit bei dem durch Fig. 2 dargestellten Versuch auf etwa das 100fache, bei dem zweiten Versuch noch wesentlich höher an. Wenn wir in der Pooleschen Beziehung: $\log \varrho = A - BX$ für B näherungsweise 1 einsetzen, dann würde sich daraus im ersten Fall eine Feldstärke von $2{,}0 \cdot 10^6$ Volt/cm, im zweiten eine noch höhere ergeben; die Dicken des stromdurchflossenen Teiles der Kölbchenwandung wären nach derselben näherungsweisen Berechnung: $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm bzw. $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ cm.

Es ist wahrscheinlich, daß noch höhere Durchschlagsfeldstärken erreichbar gewesen wären, wenn die Versuchsspannung bei den höchsten Spannungen kürzere Zeit hätte angelegt werden können; denn der Durchschlag wird bei einem relativ gut leitenden Glas, wie es 1447 III ist, durch die elektrolytische Zerstörung befördert. Wegen der Trägheit der Strom- und Spannungsmeßinstrumente mußte aber die Spannung bei jedem Meßpunkt immerhin etwa eine Minute angelegt werden.

Vergleicht man die an Glas erhaltenen Kurven mit den früher an Glimmer gefundenen, bei dem wegen seiner hohen Durchschlagsfestigkeit auch in Plättchenform Feldstärken bis zu $3 \cdot 10^6$ Volt/cm angelegt werden konnten, so erkennt man, daß bei Glas keine Krümmung der Widerstands-Feldstärke-

kurven bei höheren Feldstärken eintritt, wie sie bei Glimmer zu beobachten ist. Die Poolesche Beziehung erweist sich bei sehr hohen Feldstärken für Glas besser erfüllt als für Glimmer. Nur bei den niedersten Feldstärken ergeben sich häufig Abweichungen.



Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bei einem Kölbchen aus Glas 1447 III bei 20° und 80° C. Steigende Spannung.
Fig. 4

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung wurde an Kölbchen aus dem Glase 1447 III auch bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich, daß bei der höheren Temperatur der Widerstand langsamer mit der Spannung abnimmt, also die Konstante B in der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$ kleiner ist. Da, wie früher gezeigt wurde,

die Beziehung von Rasch und Hinrichsen für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes: $\log \varrho = A/T + B'$ auch bei hohen Feldstärken erfüllt ist, so könnte man versucht sein, die Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke in der Formel:

$$\log \varrho = \frac{a - bX}{T} + b'$$

zu vereinigen. Diese Beziehung gibt zwar qualitativ die Verhältnisse bei Glas richtig wieder, quantitativ ist sie aber unzulänglich; so geht aus Versuchen, die bereits H. H. Poole anstellte, und auch aus den vorliegenden Versuchen hervor, daß die Konstante B in der Gleichung: $\log \varrho = A - BX$ rascher als verkehrt proportional mit der absoluten Temperatur abnimmt. Für Glimmer hingegen ist nach Versuchen von Poole[1]) B überhaupt von der Temperatur unabhängig. Hier gilt auch nach gleichfalls von Poole ausgeführten Versuchen ein anderes Gesetz für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes als bei Glas.

Fig. 4 und die folgende Tabelle 3 zeigt das Verhalten

Tabelle 3 zu Fig. 4

Spannung Volt	Widerstand bei 20°		Widerstand bei 80°	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
20	$8{,}89 \cdot 10^8$	$9{,}85 \cdot 10^8$	$3{,}89 \cdot 10^6$	$4{,}73 \cdot 10^6$
50	$8{,}38 \cdot 10^8$	$9{,}63 \cdot 10^8$	$3{,}68 \cdot 10^6$	$4{,}65 \cdot 10^6$
100	$8{,}35 \cdot 10^8$	$9{,}27 \cdot 10^8$	$3{,}60 \cdot 10^6$	$4{,}51 \cdot 10^6$
200	$7{,}95 \cdot 10^8$	$8{,}61 \cdot 10^8$	$3{,}43 \cdot 10^6$	$4{,}25 \cdot 10^6$
400	$7{,}4 \cdot 10^8$	$7{,}26 \cdot 10^8$	$3{,}33 \cdot 10^6$	$3{,}81 \cdot 10^6$
600	$6{,}6 \cdot 10^8$	$6{,}85 \cdot 10^8$	$3{,}30 \cdot 10^6$	$3{,}89 \cdot 10^6$
800	$5{,}67 \cdot 10^8$	$5{,}43 \cdot 10^8$	$2{,}96 \cdot 10^6$	$3{,}01 \cdot 10^6$
1000	$4{,}65 \cdot 10^7$	$4{,}68 \cdot 10^8$	$2{,}55 \cdot 10^6$	$2{,}67 \cdot 10^6$
1200	$4{,}22 \cdot 10^7$	$4{,}03 \cdot 10^8$	$2{,}35 \cdot 10^6$	$2{,}37 \cdot 10^6$
1500	$3{,}29 \cdot 10^8$	$3{,}28 \cdot 10^8$	$2{,}02 \cdot 10^6$	$1{,}98 \cdot 10^6$
1800	$2{,}6 \cdot 10^8$	$2{,}55 \cdot 10^8$	$1{,}7 \cdot 10^6$	$1{,}65 \cdot 10^6$
2200	$1{,}89 \cdot 10^8$	$1{,}87 \cdot 10^8$	$1{,}4 \cdot 10^6$	$1{,}30 \cdot 10^6$
2600	$1{,}42 \cdot 10^8$	$1{,}38 \cdot 10^8$	$1{,}04 \cdot 10^6$	$1{,}02 \cdot 10^6$
3000	$1{,}07 \cdot 10^8$	$1{,}02 \cdot 10^8$	$7{,}9 \cdot 10^5$	$7{,}87 \cdot 10^5$
3400	$8{,}01 \cdot 10^7$	$7{,}59 \cdot 10^7$	$5{,}6 \cdot 10^5$	$6{,}37 \cdot 10^5$
3800	$5{,}66 \cdot 10^7$	$5{,}60 \cdot 10^7$		
4000	$4{,}18 \cdot 10^7$	$4{,}13 \cdot 10^7$		
4600	$3{,}18 \cdot 10^7$	$3{,}03 \cdot 10^7$		
5000	$2{,}18 \cdot 10^7$	$2{,}27 \cdot 10^7$		
5500	$1{,}59 \cdot 10^7$	$1{,}55 \cdot 10^7$		

1) Phil. Mag. 42. S. 488. 1921.

eines Kölbchens bei zwei verschiedenen Temperaturen, in der Tabelle 4 ist das Verhältnis der Konstanten B bei ver-

Tabelle 4

$B_{T_1}:B_{T_2}$	$T_2:T_1$
1,27	1,2
1,54	1,29
1,33	1,28
1,39	1,28
1,51	1,29

schiedenen Temperaturen im Vergleich zu dem Verhältnis der absoluten Temperaturen für einige Versuche zusammengestellt.

3. Versuche mit Kalkspat und Quarz

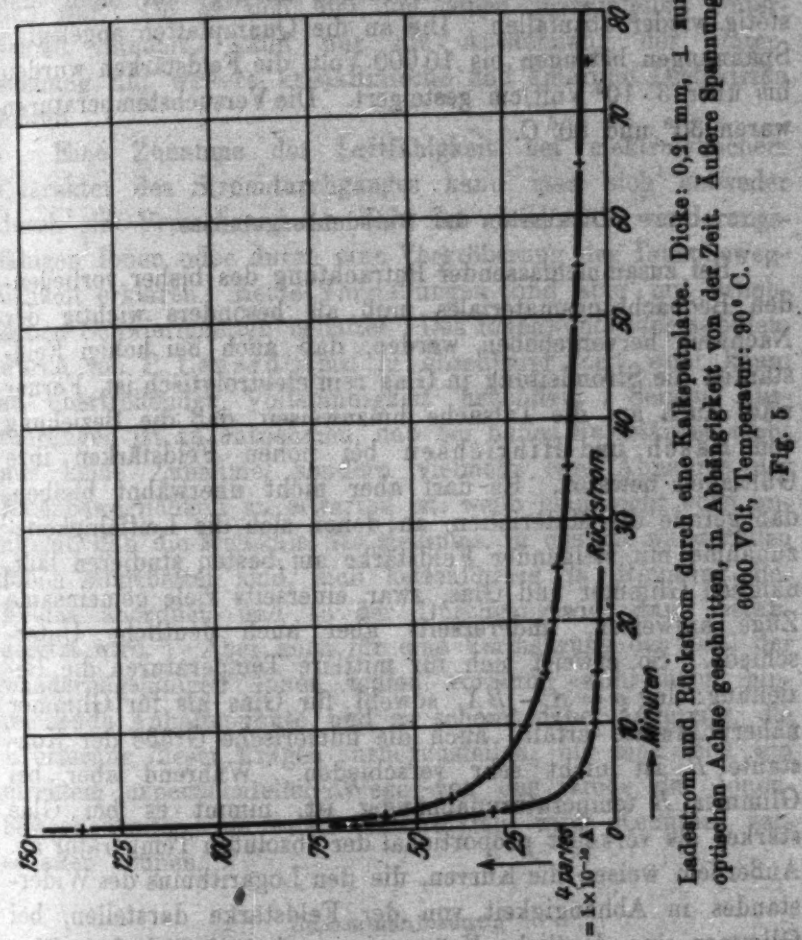
Auf diese Untersuchungen soll hier nur ganz kurz eingegangen werden, weil die Experimente vorläufig noch nicht ausreichen, um ein einheitliches Bild geben zu können. Soviel kann aber bereits jetzt mit Sicherheit behauptet werden, daß das Verhalten dieser Kristalle grundsätzlich von dem der früher untersuchten Dielektrika verschieden ist. Zur Untersuchung gelangten planparallele Platten, die von der Firma Dr. Steeg & Reuter *senkrecht* zur optischen Achse geschnitten waren. Die Dicke betrug 0,2 bzw. 0,3 mm. Die Elektroden und der Schutzring wurden durch chemische Versilberung hergestellt. Der Versuchsapparat, in dem die Platten der Hochspannung ausgesetzt wurden, ist a. a. O., S. 36 beschrieben.

Während der Leitungsstrom durch Glas und Glimmer bei einigermaßen höheren Feldstärken weniger als eine Minute[1]) nach Anlegen der Spannung stationär geworden ist, sinkt der Strom, der den Kalkspat durchfließt, auch bei Spannungen von 10 000 Volt und Feldstärken von über 500 000 Volt/cm im Verlaufe von einigen Stunden auf wenige Prozente seines Anfangswertes herab. Die Dauerströme, die erreicht werden konnten, sind so klein, daß sie innerhalb der Fehlermöglichkeiten der Versuchsanordnung liegen, die wegen der hohen

1) Nach kürzerer Zeit konnte wegen der Trägheit der Einstellung des Drehspulengalvanometers nicht gut beobachtet werden.

Temperatur — es wurde bei 90°C gemessen — vergrößert sind. Nach Abschalten der äußeren Spannung fließt dann längere Zeit hindurch ein Rückstrom.

Für eine 0,21 mm dicke Kalkspatplatte zeigt Fig. 5 den Ladestrom und den Rückstrom in Abhängigkeit von der Zeit.



Ladestrom und Rückstrom durch eine Kalkspatplatte. Dicke: 0,21 mm, ⊥ zur optischen Achse geschnitten, in Abhängigkeit von der Zeit. Äußere Spannung 6000 Volt, Temperatur: 90° C.

Fig. 5

Die äußere angelegte Spannung betrug 6000 Volt. Das Ergebnis dieser Versuche stimmt mit dem bei niederen Spannungen und Feldstärken von A. Joffé[1]) gefundenen überein und ist auch wahrscheinlich in gleicher Weise wie bei Joffé durch Ausbildung einer kathodischen Raumladung zu erklären.

1) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1923.

Das Verhalten des Quarzes ist von dem des Kalkspats insofern verschieden, als das Absinken des Stromes mit der Zeit langsamer vor sich geht und ein stationärer Endwert überhaupt nicht erreicht werden konnte. Bei einigen Versuchen zeigte sich überdies die Erscheinung, daß der Strom bei konstanter Spannung zuerst nicht unbeträchtlich anstieg, um dann erst stetig wieder abzufallen. Die an die Quarzplatten angelegten Spannungen betrugen bis 10 000 Volt, die Feldstärken wurden bis über $3 \cdot 10^5$ Volt/cm gesteigert. Die Versuchstemperaturen waren 30° und 80° C.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei zusammenfassender Betrachtung des bisher vorliegenden Beobachtungsmateriales muß als besonders wichtig der Nachweis hervorgehoben werden, daß auch bei hohen Feldstärken die Stromleitung in Glas rein elektrolytisch ist. Ferner wäre auch auf die Tatsache hinzuweisen, daß die Beziehung von Rasch und Hinrichsen bei hohen Feldstärken ihre Gültigkeit bewahrt. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß gerade die Materialien, an denen sich die Leitfähigkeitszunahme mit steigender Feldstärke am besten studieren läßt, nämlich Glimmer und Glas, zwar einerseits viele gemeinsame Züge aufweisen, andererseits aber auch deutliche Unterschiede. So erweist sich für mittlere Temperaturen die Beziehung: $\log \varrho = A - BX$ sowohl für Glas als für Glimmer näherungsweise erfüllt, auch die numerische Größe der Konstante B ist nicht sehr verschieden. Während aber bei Glimmer B temperaturunabhängig ist, nimmt es bei Glas stärker als verkehrt proportional der absoluten Temperatur ab. Außerdem weisen die Kurven, die den Logarithmus des Widerstandes in Abhängigkeit von der Feldstärke darstellen, bei Glimmer eine deutliche Krümmung auf, während bei Glas die einfache Poolesche Beziehung auch für sehr hohe Feldstärken erfüllt bleibt. Man wird diese Unterschiede wohl nicht für ausreichend erachten, um die am Glase direkt nachgewiesene elektrolytische Leitung nicht auch für Glimmer zumindest als sehr wahrscheinlich anzusehen. Doch erschweren natürlich die angeführten Umstände eine einheitliche Auf-

fassung. Hierzu kommt noch, daß eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke bisher nur an Glimmer, Glas, Gips und einigen organischen Dielektriken, also durchwegs sehr kompliziert aufgebauten Substanzen festgestellt werden konnte, daß dies aber an Kalkspat und Quarz nicht möglich war. Ob es sich hier um einen prinzipiellen Unterschied handelt, kann nur die Ausdehnung der Untersuchung auf weitere kristallinische und amorphe Dielektrika lehren.

Eine Zunahme der Leitfähigkeit bei elektrolytischem Charakter des Stromdurchganges kann man sich entweder durch eine Vermehrung der Zahl der gleichzeitig wanderungsfähigen Ionen oder durch eine Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit erklären. Beide Vorstellungen sind aber mit erheblichen Schwierigkeiten behaftet. Das Ionenwanderungsproblem wurde von P. Lenard[1]) mit in absehbarer Zeit wohl kaum zu übertreffender Vollständigkeit behandelt. Seinen Ausführungen ist zu entnehmen, daß bei hohen Feldstärken nicht nur keine Zunahme, sondern vielmehr eine Abnahme der Ionenbeweglichkeit zu erwarten ist, wenn man nicht etwa annimmt, daß die Moleküle des Mediums, in das die wandernden Ionen eingebettet sind, sich kettenförmig in Richtung des Feldes anordnen und so der Durchgangswiderstand herabgesetzt wird.[2]) Aber auch für eine Vermehrung der Zahl der wanderungsfähigen Ionen fehlen vorläufig wohl noch hinreichende Anhaltspunkte und es scheint daher angezeigt, die Erörterung dieser Fragen zurückzustellen, bis man sich auf direktem experimentellen Wege von der Größe der Ionenbeweglichkeiten in festen Elektrolyten wird Kenntnis verschaffen können.

Zusammenfassung

1. Die Natur der Leitfähigkeit von Glas wird bei hohen Feldstärken untersucht. Die Leitung erweist sich als rein elektrolytisch.

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3. S. 298. 1900; 40. S. 393. 1913; 60. S. 329. 1919; 61. S. 665. 1920.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 716. 1920.

2. Bei Verwendung von dünnwandigen Glaskölbchen läßt sich der Stromdurchgang durch Glas bis zu Feldstärken hinauf verfolgen, bei denen die Leitfähigkeit über hundertfach größer ist, als bei niederen Feldstärken. Der Zusammenhang zwischen Widerstand und Feldstärke läßt sich durch die einfache Poolesche Beziehung gut wiedergeben.

3. Es wird über orientierende Versuche mit Kalkspat und Quarz bei hohen Feldstärken berichtet.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. März 1927)

H_δ H_γ H_β H_α
Fig. 2
H_α
Fig. 8
H_α
H_β 6543321
Fig. 5
H_α (geschwächt)
H_β H_α
Fig. 9
H_α H_β H_γ
Fig. 4
Fig. 11
Dopplerverschiebung von H_α vergrößert

Inhalt

Seite

1. Ingo Weller. Die Abhängigkeit der Wärmebewegung der Kohlenstoffatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien 153
2. Udo A. Galeberger. Über Systemenergien und magnetische Energie in ferromagnetischen Körpern. (Hierzu Tafel II.) . 184
3. Ferdinand Schmidt. Emissions- und Absorptionskontinuum der Edelgasspektren 213
4. G. v. Gleich. Verschiedene Elementarladung 247
5. W. Thomas. Schalldruck auf ebenströmende Körper 255
6. Richard Kollaka. Die Radioaktivation eine Folge der Sonnentätigkeit 284
7. Hans Kerschbaum. Über Messungen der Lenzschalmer der Atome. (Hierzu Tafel III.) 287
8. A. March. Eine Ableitung des Gesetzes von Wiedemann-Franz aus dem zweiten Hauptsatz 296
9. H. Diesselhorst. Bemerkung zu den verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses von Metallen 303

Die Redaktion der Annalen wird von dem auf der Titelseite genannten Herrn besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Keilberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen das Satz für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche zuvor mit Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls mehrere Sonderabdrücke gewünscht werden, so muß die bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf dessen Rand bemerkt werden. Alle anderen die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Textfiguren sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingedruckt werden sollen, ist die Stelle des Manuskripts recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Ferner sind am Rande oder sonst auf den Seiten des Manuskripts [illegible] eine kurze Angabe in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahrzahl anzuführen.

1927 № 10

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien;*

von Ivar Waller

Einleitung und Inhaltsübersicht

Seit dem Erscheinen der Arbeiten von Debye über den Einfluß der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Röntgeninterferenzen ist diese Frage in mehreren Arbeiten behandelt.[1]) Die zuletzt erwähnte, neuerdings publizierte Untersuchung von v. Laue hat den Zweck, den Dopplereffekt genauer zu berücksichtigen, als dies in den früheren Arbeiten auf diesem Gebiet geschehen war. v. Laue gelangt dabei wesentlich zu einer Formel, welche ich früher gegeben habe. Ich zeige hier u. a. näher, wie es kommt, daß der Dopplereffekt schon in den früheren Arbeiten in genügender Näherung berücksichtigt worden war. Wegen der größeren Einfachheit der älteren Methode gegenüber derjenigen von v. Laue ist eine solche Untersuchung von Bedeutung.

Die Messungen von James[2]), bei denen das Reflexionsvermögen von Steinsalz für MoK α-Strahlung bei verschiedenen Temperaturen untersucht wird, scheinen für die Prüfung der Theorie sehr bedeutungsvoll zu sein. Besonders gilt das für diejenigen Messungen, welche sich auf Zimmertemperatur und Temperatur der flüssigen Luft beziehen. Die Kurven in Fig. 1 geben die theoretische Temperaturabhängigkeit der Intensität für die Reflexionen 300 und 400 nach einer von mir ge-

1) P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 738. 1913, Ann. d. Phys. 43. S. 49. 1914; M. v. Laue, Ann. d. Phys. 42. S. 1561. 1913; E. Schrödinger, Phys. Ztschr. 15. S. 79 und 497. 1914; H. Faxén, Ann. d. Phys. 17. S. 615. 1918 und Ztschr. f. Phys. 17. S. 266. 1923; L. Brillouin, Ann. d. Phys. 17. S. 88. 1922; I. Waller, Ztschr. f. Phys. 17. S. 398. 1923 und Dissertation, Upsala 1925 (im folgenden als Diss. bezeichnet); M. v. Laue, Ann. d. Phys. 81. S. 877. 1926.

2) R. W. James, Phil. Mag. 49. S. 585. 1925. Manchester Proc. 71. 1926.

gebenen Formel.[1]) Daneben sind die von James gemessenen Intensitäten angegeben. Die Intensität bei Zimmertemperatur (etwa 290° abs.) ist gleich eins gesetzt. Der Vergleich fällt bei Temperaturen bis zu etwa 500° abs. ziemlich günstig aus. Zu bemerken ist, daß beim Zeichnen der theoretischen Kurven die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung vernach-

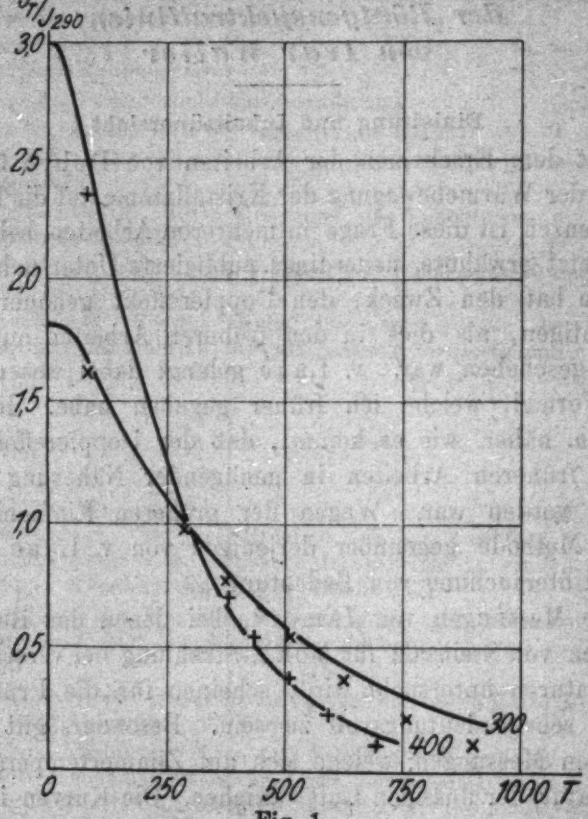


Fig. 1

lässigt wurde. Die Abweichungen bei niedriger Temperatur würden sonst wahrscheinlich kleiner werden. Die Abweichungen bei hohen Temperaturen dürften verschiedene Ursachen haben, ich komme unten auf diese Frage zurück.

1) Diss. Teil I, § 2. Diese Kurven sind durch Einführung der charakteristischen Temperatur (nach Debye) und der mittleren Atommasse berechnet. Die Verschiedenheit der Wärmefaktoren der beiden Atomarten ist nicht berücksichtigt, was bei diesen Reflexionen keinen erheblichen Fehler herbeiführen dürfte.

Die theoretischen Untersuchungen über das vorliegende Problem haben zunächst an die Lauesche Interferenztheorie eines kleinen Kristallstücks angeknüpft. Darauf bezieht sich die von Debye für ein einfaches kubisches Gitter gegebene Formel und eine von mir gegebene neue Formel, welche zudem für ein allgemeines Gitter gültig ist. Die Berücksichtigung der Wärmebewegung in der „dynamischen Theorie" von Darwin und Ewald ist schwieriger. Ich habe versucht, eine angenäherte Lösung dieses Problems zu geben, wobei von der Ewaldschen Form der Theorie ausgegangen wurde.

Die Veränderung des Hauptteils der Intensität infolge der Wärmebewegung kann, wie ich früher hervorgehoben habe, allgemein durch die Einführung gewisser Wärmefaktoren e^{-M} beschrieben werden, womit diejenigen Größen φ zu multiplizieren sind, welche das Streuungsvermögen der einzelnen Atome in der Basisgruppe des Gitters charakterisieren. Demnach ist die Abhängigkeit des Hauptteils der Intensität von der Temperatur gegeben, wenn nur die funktionale Beziehung zwischen Intensität und „Strukturfaktor"[1]) bekannt ist. Für ein kleines Kristallstück ist die Intensität bekanntlich mit dem Quadrat des Strukturfaktors proportional. Bei einem Gitter mit einer Art von Atomen wird also in diesem Fall die Temperaturabhängigkeit der Intensität durch den Faktor $(e^{-M})^2 = e^{-2M}$ gegeben. Die Größe M kann beim einfachen kubischen Gitter nach einer von Debye gegebenen Regel ausgerechnet werden. Bei komplizierteren Gittern stößt die Berechnung von M auf große Schwierigkeiten. In vielen Fällen ist bekanntlich auch bei größeren Kristallstücken (z. B. Steinsalz) die Intensität mit dem Quadrat des Strukturfaktors proportional, was sich nach der Mosaiktheorie von Darwin deuten läßt. Auch für solche Kristalle ist also die Temperaturabhängigkeit der Intensität bekannt. Bei einem tiefen idealen Kristall mit ebener Oberfläche ist die Intensität mit dem Strukturfaktor proportional. Für ein einfaches Gitter wird in diesem Fall die Intensität mit e^{-M} proportional. In anderen Fällen (z. B. bei Kalkspat) weiß man nur wenig über die Beziehung zwischen Intensität und Strukturfaktor. Der Vergleich der interessanten Messungen

1) „Strukturfaktor" bedeutet etwa dasselbe wie „Strukturamplitude". Vgl. P. P. Ewald, Handbuch der Physik (Geiger und Scheel) Bd. XXIV.

von Nies[1]) mit der Theorie läßt sich deshalb kaum noch durchführen.

In den bisherigen Untersuchungen über dieses Problem hat man durchweg mit einem Ansatz für die potentielle Energie des Gitters gerechnet, welche in den Atomverrückungen quadratisch ist. Dies kann nur in erster Näherung erlaubt sein. Werden auch Glieder dritten Grades in der potentiellen Energie berücksichtigt, ist nach den Theorien der Wärmeausdehnung der Kristalle von Debye und von Born zu erwarten, daß man der Temperaturabhängigkeit der Lagen der Röntgenspektrallinien Rechnung tragen kann. Ferner ist zu erwarten, daß eine andere Formel für die Temperaturabhängigkeit der Intensität herauskommen soll. Ich zeige hier, daß beides der Fall ist, und daß man in dieser Weise vielleicht eine bessere Übereinstimmung mit den Messungen erreichen kann.[2])

Es sei noch auf einige andere Vernachlässigungen der Theorie hingewiesen, welche ein Versagen der Theorie für hohe Temperaturen hervorrufen können. Wir haben hier so gerechnet, als ob die Atome aufeinander nur mit solchen Kräften wirken würden, die von den gegenseitigen Abständen der Atome abhängen. Ferner ist von einer Temperaturabhängigkeit des Streuungsfaktoren φ abgesehen. Es ist aber andererseits ganz klar, daß die Atome bei den Wärmeschwingungen „deformiert" werden müssen. Diese Umstände könnte man vielleicht dadurch berücksichtigen, daß man, wie Born es in seiner Gittertheorie macht, die Kerne und die Elektronen als Gitterpartikel betrachtet. Das würde die angegebenen kritischen Bemerkungen meiner allgemeinen Formeln nicht treffen. Wegen des noch unbekannten Mechanismus des Streuungsvorgangs sind doch exaktere Betrachtungen über diese Frage kaum möglich.

1) E. Nies, Ann. d. Phys. 79. S. 673. 1926.

2) Die unten (in § 5) gegebene Behandlung des eindimensionalen Gitters habe ich schon im Jahre 1925 durchgeführt und die Ergebnisse auf einer von Prof. P. P. Ewald angeordneten Röntgenkonferenz vorgetragen. (Über diese Konferenz vgl. Bragg, Darwin und James, Phil. Mag. 60. S. 897. 1926). Aus dieser Behandlung geht die Bedeutung der Glieder dritten und vierten Grades der potentiellen Energie klar hervor. Neuerdings hat auch v. Laue auf die Bedeutung einer Erweiterung der Theorie in dieser Richtung hingewiesen.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist in Kürze der folgende:

§ 1. Es wird gezeigt, daß in den früheren Arbeiten auf diesem Gebiet der Dopplereffekt schon in genügender Näherung berücksichtigt worden ist, was im Einklang mit dem Ergebnis von v. Laue ist (vgl. oben).

§ 2. Wir geben Formeln an, welche zeigen, daß die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung unter Umständen einen ziemlich erheblichen Beitrag (mehrere Prozent des Gesamtwertes) zur gemessenen Intensität einer Spektrallinie gibt. Diese Untersuchung dürfte die Frage von der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Schärfe der Röntgenspektrallinien näher beleuchten.

§ 3. Die in den Atomverrückungen kubischen Glieder der potentiellen Energie des Gitters werden berücksichtigt. Wir zeigen, zunächst mit Anwendung der klassischen Statistik, daß sich dadurch diejenige Verschiebung der Röntgenspektrallinien mit der Temperatur ergibt, welche der Wärmeausdehnung des Kristalls entspricht.[1]) Es wird ein quantenstatistischer Wahrscheinlichkeitsansatz angegeben, welcher zu demselben Ergebnis führt.

§ 4. Wir betrachten ein spezielles Gitter mit freien Randatomen, wo jedes andere Atom in seinen Schwingungen nur von den sechs nächsten Nachbaratomen beeinflußt wird. Wir geben die exakten Normalkoordinaten dieses Gitters und untersuchen einige für die in § 3 dargestellte Theorie wichtige Gittersummen. Es wird direkt bewiesen, daß in diesem Fall die Darstellung der Wärmeausdehnung als homogene Verzerrung des Gitters möglich ist.

§ 5. Die Einwirkung der Glieder dritten Grades der potentiellen Energie in zweiter Näherung und die Einwirkung der Glieder vierten Grades in erster Näherung wird bei einem eindimensionalen Gitter untersucht. Man kann daraus schließen, daß beim einatomigen dreidimensionalen Gitter die Größe M auch Glieder zweiten Grades in T enthalten muß, welche sich insbesondere bei hoher Temperatur geltend machen.

---

1) Die gleichzeitige Änderung der relativen Lagen der Atome in einer Elementarzelle dürfte zur Deutung der Ergebnisse von Gibbs (Proc. Roy. Soc. 107. S. 561) beitragen können, weil jene Änderung eine starke Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors herbeiführen kann.

§ 1. Der Einfluß des Dopplereffekts auf die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung

P_0 (vgl. Fig. 2) sei der Ausgangspunkt einer monochromatischen Röntgenstrahlung, welche gegen einen Kristall bei O einfällt. P sei der Punkt, wo die „reflektierte" Intensität gemessen wird, Q_0 die Gleichgewichtslage eines Atoms im Kristall, Q die Momentanlage eines Atoms. $\mathfrak{R}_0$, $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}_{lk}$, $\mathfrak{u}_{lk}$ und $\mathfrak{R}'_{lk}$ seien die Vektoren P_0O, OP, OQ_0, Q_0O und OQ. Wir zeigen in

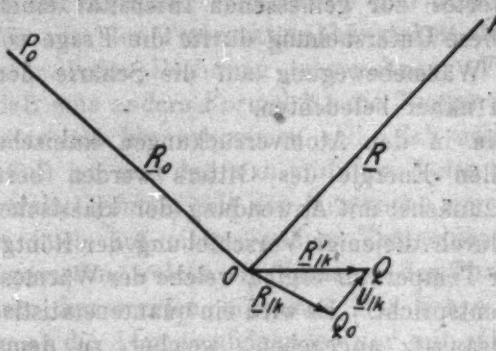


Fig. 2

§ 3 und § 4, daß die Berücksichtigung der Wärmeausdehnung des Kristalls darauf hinauskommt, daß Q_0 als die Durchschnittslage eines Atoms bei gegebener Temperatur aufgefaßt wird. Offenbar ist

$$\mathfrak{R}'_{lk} = \mathfrak{R}_{lk} + \mathfrak{u}_{lk}. \tag{1}$$

Die Vektoren $\mathfrak{R}_{lk}$ geben die Lagen der einzelnen Atome im Gitter an. Wie gewöhnlich setzen wir

$$\mathfrak{R}_{lk} = \mathfrak{R}_l + \mathfrak{r}_k, \qquad \mathfrak{R}_l = \sum_{i=1}^{3} l_i \mathfrak{a}_i, \tag{1'}$$

wo l_i ganze Zahlen und $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ die Grundvektoren des Gitters sind. Die Vektoren $\mathfrak{r}_k$ geben die Lagen der Atome in einer Zelle an, die Vektoren $\mathfrak{u}_{lk}$ die Verrückungen der Atome infolge der Wärmebewegung. Die potentielle Energie des Gitters sei Φ, wir setzen hier nach Born[1])

$$\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} \left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xy} (u_{lkx} - u_{l'k'x})(u_{lky} - u_{l'k'y}). \tag{2}$$

1) M. Born, Enz. d. math. Wiss. Bd. V 3. Heft 4. S. 537.

Die kinetische Energie ist

$$T = \tfrac{1}{2}\sum_k \sum_i m_k \dot{u}_{ik}^2 . \tag{2'}$$

Die Formel zur Einführung von Normalkoordinaten p_i sei

$$u_{ik} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_i u_{ik}^i p_i . \tag{3}$$

Dann wird

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2}\sum_i \omega_i^2 p_i^2 , \qquad T = \tfrac{1}{2}\sum_i \dot{p}_i^2 , \tag{3'}$$

wo $\omega_i/2\pi$ die Eigenschwingungszahlen des Gitters sind. Bei ungestörter Schwingung einer Normalkoordinate ist

$$p_i = Q_i \cos(\omega_i t + \vartheta_i), \tag{4}$$

wo Q_i eine Amplitude, ϑ_i ein Phasenwinkel ist. Für das Folgende ist es wichtig, eine Abschätzung der höchsten Frequenzen $\omega_{i\,\max}$ der Atomschwingungen zu haben. Für Steinsalz (NaCl) und Sylvin (KCl) ist etwa $\omega_{i\,\max} = \frac{2\pi c}{\lambda_R}$, wenn λ_R die Reststrahlwellenlänge bedeutet. Für die erwähnten Kristalle ist $\lambda_R = 52\ \mu$ bzw. $\lambda_R = 63{,}4\ \mu$, in beiden Fällen ist $\omega_{i\,\max}$ der Größenordnung $3 \cdot 10^{13}$.[1])

Die elektrische Feldstärke der von P_0 einfallenden Röntgenstrahlung läßt sich am momentanen Orte eines Atoms durch die Formel

$$A\, e^{i\omega t - i\varkappa |R_0 + R'_k|} \tag{5}$$

darstellen, wobei $\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist. $\omega/2\pi$ ist die Schwingungszahl der Röntgenstrahlen. Wenn das Atom in Ruhe ist, läßt sich natürlich zur Zeit t die elektrische Feldstärke der zerstreuten Strahlung durch eine Formel der folgenden Art angeben

$$\Phi_k e^{i\omega t - i\varkappa |R_0 + R'_k| - i\varkappa |R - R'_k|}, \tag{6}$$

wobei Φ_k von A abhängig und in erster Annäherung zeitlich konstant ist. Wir fassen dabei eine bestimmte Polarisationsrichtung ins Auge, was hier keine wesentliche Einschränkung bedeutet.

1) Von der Korrektion, die nach Försterling (Ann. d. Phys. 61. S. 577. 1920) zu berücksichtigen ist, können wir hier absehen, da es nur auf eine grobe Schätzung ankommt.

Wenn die Atome beweglich sind, läßt sich das in erster Annäherung dadurch berücksichtigen, daß in (6) der Wert von R'_{lk} für die Zeit $t - \frac{|R - R'_{lk}|}{c}$ oder annäherungsweise $t - \frac{|R - R_{lk}|}{c}$ eingeführt wird. Man zeigt das z. B. durch eine einfache relativistische Transformation. Mit den gewöhnlichen Annäherungen (welche erlaubt sind, wenn die linearen Dimensionen des Kristalls im Vergleich mit R_0 und R hinreichend klein sind, wobei R_0 und R die Längen von $\boldsymbol{R}_0$ und $\boldsymbol{R}$ bedeuten)

$$(7) \quad |\boldsymbol{R}_0 + \boldsymbol{R}'_{lk}| = R_0 + \boldsymbol{S}_0 \cdot \boldsymbol{R}'_{lk}, \quad |\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}'_{lk}| = R - \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{R}'_{lk},$$

worin $\boldsymbol{S}_0$ der Einheitsvektor in der Richtung $\boldsymbol{R}_0$, $\boldsymbol{S}$ der Einheitsvektor in der Richtung $\boldsymbol{R}$ ist, folgt statt (6)

$$(8) \quad \Phi_k \, e^{-i\varkappa R_0 - i\varkappa R + i\varkappa(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)\cdot \boldsymbol{R}_{lk}} \, e^{i\omega t + i\varkappa(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)\boldsymbol{u}_{lk}}.$$

Φ_k und der erste e-Faktor in (8) sind zeitlich konstant, $\boldsymbol{u}_{lk}$ ist für die Zeit $t - \frac{R - \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{R}_{lk}}{c}$ zu nehmen. Dies gibt natürlich eine kleine Frequenzverstimmung der durch (8) dargestellten Strahlung. (8) kann auch als eine Strahlung der Frequenz ω und langsam variabler Amplitude aufgefaßt werden. Man könnte nun, und es scheint mir, daß die Berechnung von Laue[1]) gerade darauf hinauskommt, nach (3) und (4) $\boldsymbol{u}_{lk}$ als Funktion der Zeit einführen und dann mit Hilfe der Fourierentwicklung

$$(9) \quad \begin{cases} e^{i\varkappa(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)\boldsymbol{u}_{lk}} = e^{i\sum\limits_i \varkappa(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)\boldsymbol{u}^i_{lk} \cdot \frac{Q_i}{\sqrt{m_k}} \cos\omega_i\left[t - \frac{R - \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{R}_{lk}}{c} + \delta_i\right]} \\ \qquad = \prod\limits_i \sum\limits_{p=-\infty}^{+\infty} i^p J_p\left[i\varkappa(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)\boldsymbol{u}^i_{lk} \cdot \frac{Q_i}{\sqrt{m_k}}\right] \\ \qquad\qquad e^{ip\left[\omega_i\left(t - \frac{R - \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{R}_{lk}}{c}\right) + \delta_i\right]} \end{cases}$$

(8) als Summe von rein harmonischen Wellen darstellen, deren Interferenz nach Summation über die Strahlungen aller Atome betrachtet wird. Man kann aber auch die folgende Methode wählen, welche die Rechnungen wesentlich vereinfacht.

---

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 81. S. 877. 1926.

In (8) können wir Φ_k und den ersten e-Faktor, d. h. die konstanten Faktoren, in der Form $|\Phi_k| e^{i\delta_{lk}}$ schreiben, wodurch der reelle Teil von (8)

$$|\Phi_k| \cos[\omega t + \varkappa(S - S_0) u_{lk} + \delta_{lk}] \tag{10}$$

wird. Die von der Sekundärstrahlung des ganzen Gitters herrührende Feldstärke in P erhalten wir, wenn das Kristallstück so klein ist, daß die gegenseitige Strahlung der Atome vernachlässigt werden kann, durch Summation über alle Atome des Gitters; sie ist

$$\sum_k \sum_l |\Phi_k| \cos[\omega t + \varkappa(S - S_0) u_{lk} + \delta_{lk}]. \tag{11}$$

Der momentane Wert des Poyntingschen Vektors in P ist also bis auf einen hier belanglosen Faktor

$$\left\{ \sum_{kk'} \sum_{ll'} |\Phi_k| \cdot |\Phi_{k'}| \cos[\omega t + \varkappa(S - S_0) u_{lk} + \delta_{lk}] \cos[\omega t + \varkappa(S - S_0) u_{l'k'} + \delta_{l'k'}] \right. . \tag{12}$$

Wir können diesen Ausdruck als Wert der momentanen Intensität der Sekundärstrahlung in P nehmen. Die entsprechende mittlere Intensität der einfallenden Welle ist $\frac{1}{2} A^2$.

Man hat nun, um die beobachtete Intensität in P zu finden, den Ausdruck (12) über eine Zeit $n\tau$ zu mitteln, welche im Vergleich mit der Periode $2\pi/\omega_i$ der Wärmeschwingungen des Gitters groß ist. Wir können dabei unter τ eine Zeit verstehen, welche im Vergleich mit der Periode $2\pi/\omega$ der Röntgenwelle groß ist, aber doch klein im Vergleich mit der Periode $2\pi/\omega_i$. (Nach dem oben Gesagten sind die kleinsten Wärmeschwingungsperioden der Größenordnung $\frac{2\pi}{3} \cdot 10^{-13}$, während die Periode der Röntgenwelle der Größenordnung $\frac{2\pi}{3} \cdot 10^{-18}$ ist, wenn die Wellenlänge gleich 1 ÅE. angenommen wird.) n können wir als eine große Zahl betrachten. Wir schreiben nun (12) in der Form

$$\left\{ \tfrac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} |\Phi_k| |\Phi_{k'}| \{\cos[\varkappa(S - S_0)(u_{lk} - u_{l'k'}) + \delta_{lk} - \delta_{l'k'}] + \cos[2\omega t + \varkappa(S - S_0)(u_{lk} + u_{l'k}) + \delta_{lk} + \delta_{l'k'}]\} \right. . \tag{13}$$

Mittelung über eine Zeit τ zeigt, daß das letzte Kosinusglied

keinen Beitrag zur Intensität in P liefern kann. Diese wird also durch Mittelung des Ausdrucks

$$(14) \qquad \tfrac{1}{2}\sum_{kk'}\sum_{ll'}|\Phi_k||\Phi_{k'}|\, e^{i\varkappa(S-S_0)(u_{lk}-u_{l'k'})+\delta_{lk}-\delta_{l'k'}}$$

über eine Zeit $n\tau$ erhalten. Hier ist u_{lk} für die Zeit $t-\frac{R-SR_{lk}}{c}$ und $u_{l'k'}$ für die Zeit $t-\frac{R-SR_{l'k'}}{c}$ zu nehmen. Die Differenz dieser Zeitpunkte ist die Größenordnung D/c, wenn D die Größenordnung der linearen Dimensionen des Gitters ist. Nun habe ich früher hervorgehoben, wie bei dieser Berechnung aus mehreren Gründen vorausgesetzt werden muß, daß D nicht größer als 10^{-5} bis 10^{-4} cm ist. Das Zeitintervall D/c ist also klein im Vergleich mit den Wärmeschwingungsperioden. Man kann deshalb in (14) u_{lk} und $u_{l'k'}$ für denselben Zeitpunkt nehmen.

Man erhält also die beobachtete mittlere Intensität durch Mittelung von

$$(15) \qquad J=\sum_{kk'}\sum_{ll'}\Phi_k\,\tilde{\Phi}_{k'}\, e^{i\varkappa(S-S_0)(R_{lk}-R_{l'k'})+i\varkappa(S-S_0)(u_{lk}-u_{l'k'})},$$

d. h. dem Ausdruck, wovon ich früher bei der entsprechenden Rechnung ausgegangen bin. Zum Zwecke der Rechnungen in § 3 schreibe ich diesen Ausdruck in der Form

$$(15') \qquad J=\sum_{kk'}{}'\sum_{ll'}\Phi_k\,\tilde{\Phi}_{k'}\, e^{i\varkappa(S-S_0)(R_{lk}-R_{l'k'})}K^{ll'}_{kk'}$$

mit

$$(15'') \qquad K^{ll'}_{kk'}=e^{i\varkappa(S-S_0)(u_{lk}-u_{l'k'})}.$$

Die Mittelwertbildung von $K^{ll'}_{kk'}$ läßt sich, wie hier kurz bemerkt werde, auch ohne die eben benutzte Annahme von der Kleinheit des Kristalls leicht durchführen. u_{lk} ist dann für eine Zeit t', $u_{l'k'}$ für die Zeit $t'+S\cdot\frac{R_{lk}-R_{l'k'}}{c}$ zu nehmen. Der Ausdruck für den Hauptteil der Strahlung wird unverändert[1], der Ausdruck für die „Wärmestreustrahlung" erleidet eine kleine, praktisch bedeutungslose Änderung.[2]

1) Vgl. meine Dissertation, Formel (35) S. 24.

2) In Formel (36) S. 25 soll $g(\omega_j)$ mit $\cos\frac{\omega_j}{\omega}[(l-l')A+\varrho_k-\varrho_{k'}]$ multipliziert werden. Vgl. dazu die Formel (35) von v. Laue, a. a. O. S. 901.

Ich habe hier mit einer in den Atomverrückungen quadratische potentielle Energie gerechnet. Das Ergebnis muß auch bei Berücksichtigung höherer Glieder in der potentiellen Energie gültig sein, da die Perioden der Wärmeschwingungen doch groß gegen diejenigen der Röntgenwelle sind.

§ 2. Der Beitrag der durch die Wärmebewegung zerstreuten Strahlung zur gemessenen Intensität einer Spektrallinie

Die Rechnungen dieses Paragraphen beziehen sich auf ein kleines Kristallstück mit einfachem kubischem Gitter. I sei die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung, $J = J_1 + J_2$ diejenige der „reflektierten" Strahlung, wobei J_1 wie früher die Intensität des Hauptteils dieser Strahlung, J_2 die Intensität der durch die Wärmebewegung zerstreuten Strahlung ist. Beim angegebenen Gitter ist[1])

$$J_1 = \frac{I}{R^2} |\varphi|^2 \cdot e^{-2M} \cdot T_0, \tag{1}$$

wobei R wie in § 1 der Abstand vom Kristall zu dem Punkte ist, wo die Intensität gemessen wird. φ gibt das Streuungsvermögen eines Atoms an. φ hängt bei gegebener Polarisation der Röntgenstrahlung folgendermaßen mit der entsprechenden Größe ψ des § 1 zusammen: $|\psi|^2 = |\varphi|^2 \frac{I}{R^2} \cdot e^{-2M}$ ist der Wärmefaktor. Ferner ist nach meiner früheren Berechnung[2])

$$J_2 = \frac{I}{R^2} |\varphi|^2 \cdot e^{-2M} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} T_\nu, \tag{2}$$

wo die Reihenglieder T_ν allerdings nur durch grobe Näherungen in einer übersichtlichen Form erhalten werden können. Ich gebe hier nur die Formel für T_1 an, da wir uns im folgenden auf dieses Glied beschränken

$$T_1 = \frac{K \lambda^2 a}{\pi \Delta^3} \cdot \frac{\delta V}{u^2 + v^2 + 2uv \cos 2v_0 + \varphi^2 \cos^2 v_0}. \tag{3}$$

K ist eine Größe, wofür ich eine angenäherte Formel gegeben habe. Der Größenordnung nach ist $K = M$. λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen, a der Abstand benachbarter Atome im Gitter, δV das Volumen des kleinen Kristallstücks, Δ das

1) Dissertation S. 5.
2) Dissertation S. 6—7.

Volumen der Elementarzelle des Gitters. v_0 ist der Braggsche Winkel für eine bestimmte Reflexion. Ferner ist

$$u = V_0 - v_0, \qquad v = V - v_0,$$

wenn (vgl. Fig. 2) V_0 und V die Winkel sind, welche $P_0 O$ und OP mit den reflektierenden Netzebenen bilden. φ ist der Winkel der beiden Ebenen, welche durch $P_0 O$ bzw. OP und die Normale der Netzebenen gelegt worden sind. Die Formel (3) ist nur für ziemlich kleine u, v und φ gültig. Für $u = v = \varphi = 0$ ist sie aber ungültig; für diesen Fall erhält man eine andere Formel. Bei der folgenden Rechnung können wir uns, da es nur auf eine grobe Schätzung ankommt, mit der angegebenen Formel begnügen. T_1 hat für eine Richtung, welche der Lage einer Röntgenspektrallinie entspricht, ein scharfes Maximum.

Setzen wir $w = u + v$, folgt für T_1 die für die folgende Rechnung zweckmäßigere Form

$$T_1 = \frac{K \lambda^3 a}{\pi A^2} \cdot \frac{\delta V}{4 u^2 \sin^2 v_0 - 4 u w \sin^2 v_0 + w^2 + \varphi^2 \cos^2 v_0}.$$

Das Kristallstück werde nun mit konstanter Geschwindigkeit ω um eine Achse gedreht, die in einer Netzebene und senkrecht zu $P_0 O$ liegt. Es soll diejenige reflektierte Energie E berechnet werden, welche während der Drehung durch einen Spalt bei P in das Innere einer Ionisationskammer oder dgl. fällt. Ich setze $E = E_1 + E_2$, wobei E_1 von J_1, E_2 von J_2 herrührt. Der Spalt soll eine Öffnung haben, die praktisch den ganzen Betrag von E_1 durchläßt. Dann ist nach Darwin

$$\frac{E_1 \omega}{I} = \frac{|\varphi|^2}{A^2} e^{-2M} \frac{\lambda^3}{\sin 2 v_0} \cdot \delta V. \tag{4}$$

Zur Berechnung von E_2 nehme ich an, daß u bei der Drehung von u_1 bis u_2 variiert, während die „Breite“ und „Höhe“ des Spaltes den Bereichen von w_1 bis w_2 in w und φ_1 bis φ_2 in φ entsprechen. Dann folgt, da das Flächenelement der Spaltöffnung $R^2 \cos v_0 \, dw \, d\varphi$ ist

$$\frac{E_2 \omega}{I} = \frac{|\varphi|^2}{A^2} e^{-2M} K \lambda^2 a \sigma \delta V \tag{5}$$

wo

$$\sigma = \frac{1}{\pi} \int_{u_1}^{u_2} \int_{w_1}^{w_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\cos v_0 \, du \, dw \, d\varphi}{4 u^2 \sin^2 v_0 - 4 u w \sin^2 v_0 + w^2 + \varphi^2 \cos^2 v_0}$$

ist. Ich rechne nun so, als ob der Spalt sehr hoch im Verhältnis zur Breite wäre, so daß $\varphi_1 = -\infty$, $\varphi_2 = +\infty$ gesetzt werden kann. In vielen Fällen dürfte das eine bei dieser Schätzung zulässige Näherung sein. Dann folgt für den Fall, daß w_2 positiv, w_1 negativ ist.

$$(6)\quad \begin{cases} \sigma = \dfrac{w_2}{2\sin^2 v_0}\left[f\left(\dfrac{2u_2\sin^2 v_0}{w_2}\right) - f\left(\dfrac{2u_1\sin^2 v_0}{w_1}\right)\right] \\ \quad - \dfrac{w_1}{2\sin^2 v_0}\left[g\left(\dfrac{2u_2\sin^2 v_0}{w_1}\right) - g\left(\dfrac{2u_1\sin^2 v_0}{w_1}\right)\right] \\ \qquad\qquad - (u_2 - u_1)\log\left(-\dfrac{w_1}{w_2}\right), \end{cases}$$

wobei $f(x)$ die folgende Funktion ist

$$(6')\quad \begin{cases} f(x) = x\log\left[(1-x)\sin v_0 + \sqrt{x^2 - 2x\sin^2 v_0 + \sin^2 v_0}\right] \\ \quad - x + \sin v_0\log\left[x - \sin^2 v_0 + \sqrt{x^2 - 2x\sin^2 v_0 + \sin^2 v_0}\right] \end{cases}$$

$g(x)$ erhält man aus $f(x)$ durch Ersetzen von $\sin v_0$ mit $-\sin v_0$. Für den Fall, daß w_1 und w_2 dasselbe positive Vorzeichen haben, gilt eine analoge Formel wie (6); nur ist dann in zweiter Klammer g mit f und im letzten Glied $-\frac{w_1}{w_2}$ mit $+\frac{w_1}{w_2}$ zu ersetzen.

Wir finden aber nach (4) und (5)

$$(7)\quad \frac{E\omega}{I} = \frac{E_1\omega}{I}(1+\alpha),$$

wobei

$$(7')\quad \alpha = \frac{a}{2\lambda}\sin 2v_0 \cdot 2K \cdot \sigma$$

ist. Für die Reflexion dritter Ordnung gegen einen Steinsalzkristall wird, wenn der Drehungswinkel des Kristalls und der Öffnungswinkel der Ionisationskammer etwa 1^0 wird, α etwa 4 Proz. (bei Zimmertemperatur).

Wenn links in (7) der nach der Methode von Bragg für die allgemeine Streustrahlung *korrigierte* Wert von $E\omega/I$ gesetzt wird, sollte rechts statt σ eine Differenz $\sigma - \sigma'$ gesetzt werden, wobei σ' sich auf eine Seitenstellung der Ionisationskammer und eine entsprechend veränderte Kristalldrehung bezieht. σ' ist im allgemeinen klein gegen σ.

Wir wollen nun die Berechnung auf ein Mosaikkristall anwenden, wo die Schwächung der Strahlung der tiefer gelegenen Kristallelemente nur durch die Massenabsorption zustande kommt. Haben E und E_1 dieselbe Bedeutung wie beim kleinen

Kristallstück, während I jetzt die gesamte gegen den Kristall einfallende Energie bedeutet, so muß hier eine Formel vom Typus (7) gelten. Die Größe α hat aber nur einen anderen Wert, weil die einzelnen Kristallelemente verschiedene Orientierungen haben. Da über die Orientierungen sehr wenig bekannt ist, läßt sich α nicht genau berechnen. Um die Größenordnung von α zu finden, rechnen wir provisorisch so, als ob sämtliche Kristallelemente dieselbe Orientierung hätten. Dann hat α denselben Wert wie vorher.

§ 3. Der Einfluß der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Lagen der Röntgenspektrallinien

Wir wollen nun bei der Berechnung des Zeitmittelwertes von J (vgl. (15), § 1) die in den Atomverrückungen kubischen Glieder der potentiellen Energie Φ des Gitters berücksichtigen. Wir vernachlässigen bei der Rechnung solche Größen, die in den Koeffizienten jener Glieder quadratisch oder von höherer Ordnung sind. Wir erhalten so eine Theorie der Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Lagen der Röntgenspektrallinien.

In der Bezeichnungsweise von Born[1]) schreiben wir (der von den Verrückungen u_{lk} unabhängige Teil von Φ wird fortgelassen)

$$\Phi = \Phi_2 + \Phi_3 , \tag{1}$$

wo Φ_2 durch (2) § 1 gegeben ist und

$$\left\{ \begin{aligned} \Phi_3 = \frac{1}{12} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xyz} \left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xyz} \\ (u_{lkx} - u_{l'k'x'})(u_{lky} - u_{l'k'y'})(u_{lkz} - u_{l'k'z'}) \end{aligned} \right. \tag{2}$$

ist. Bei Einführung von Normalkoordinaten nach (3) § 1 wird

$$\Phi_3 = \sum_{ijh} A_{ijh}\, p_i\, p_j\, p_h \tag{3}$$

mit

$$A_{ijh} = \frac{1}{12} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xyz} \left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xyz} U_{kk'x}^{ll'i}\, U_{kk'y}^{ll'j}\, U_{kk'z}^{ll'k} . \tag{3'}$$

Dabei ist

$$U_{k'k}^{l'i} = \frac{u_{lk}^{i}}{\sqrt{m_k}} - \frac{u_{l'k'}^{i}}{\sqrt{m_{k'}}} \tag{3''}$$

1) M. Born, a. a. O. S. 675.

gesetzt. Ferner folgt

$$u_{lk} - u_{l'k'} = \sum_i U^{lk\,l'k'}_i p_i. \tag{4}$$

Zunächst werden wir den Mittelwert von J mit Anwendung des Wahrscheinlichkeitsansatzes der klassischen Statistik berechnen. Für die Wahrscheinlichkeit eines Volumelementes $\prod_i d p_i\, d \dot{p}_i$ im Phasenraume wird also der Ansatz gemacht

$$C \cdot e^{-\frac{1}{kT}(T+\Phi)} \prod_i d p_i\, d \dot{p}_i. \tag{4'}$$

Da es auf die Mittelwertbildung einer Funktion ankommt, die nur von den p_i (und nicht von den $\dot{p}_i$) abhängt, können wir statt dessen den Ansatz

$$W \prod_i d p_i = C \cdot e^{-\frac{1}{kT}\Phi} \prod_i d p_i \tag{5}$$

benutzen. Ferner benutzen wir (nach dem oben Gesagten) die Näherung

$$e^{-\frac{1}{kT}\Phi} = e^{-\frac{1}{kT}\Phi_2}\left(1 - \frac{1}{kT}\Phi_3\right), \tag{6}$$

d. h.

$$e^{-\frac{1}{kT}\Phi} = e^{-\frac{1}{2kT}\sum_i \omega_i^2 p_i^2}\left(1 - \frac{1}{kT}\sum_{ijk} A_{ijk}\, p_i\, p_j\, p_k\right). \tag{6'}$$

Die Bedingung

$$\overline{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int} W \prod_i d p_i = 1 \tag{7}$$

gibt dann

$$C \cdot \prod_i \frac{\sqrt{2\pi\, k\, T}}{\omega_i} = 1. \tag{7'}$$

Zunächst berechnen wir direkt die Wärmeausdehnung des Gitters, was für das folgende wichtig ist. Wir haben dazu den Mittelwert

$$\overline{u_{lk} - u_{l'k'}} = \sum_i U^{lk\,l'k'}_i \overline{p_i} \tag{8}$$

zu berechnen. Nach (5) und (6') wird nun

$$\overline{d_l} = -\frac{C}{kT}\sum_{ijk} A_{ijk} \overline{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int} e^{-\frac{1}{2kT}\sum_u \omega_u^2 p_u^2} p_i\, p_i\, p_j\, p_k \prod_u d p_u,$$

folglich

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned}\overline{p_t} = -\frac{C}{kT}\Big[3\sum_{i\neq t} A_{iit}\overline{\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\dots\!\int} e^{-\frac{1}{2kT}\sum_u \omega_u^2 p_u^2} p_t^2 p_i^2 \prod_u dp_u \\ + A_{ttt}\overline{\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\dots\!\int} e^{-\frac{1}{2kT}\sum_u \omega_u p_u^2} p_t^4 \prod_u dp_u\Big],\end{aligned}\right.$$

d. h.

$$(9')\qquad \overline{p_t} = -3kT\sum_i \frac{itA_i}{\omega_i^2\omega_t^2}.$$

Dann folgt

$$(10)\qquad \overline{u_{lk}-u_{l'k'}} = -3kT\sum_{it} U_{kk'}^{ll't}\frac{A_{iit}}{\omega_i^2\omega_t^2},$$

somit nach (3′)

$$(10')\quad \left\{\begin{aligned}\overline{u_{lk}-u_{l'k'}} = -\frac{kT}{4}\sum_{kk'}\sum_{\lambda\lambda'}\sum_{xyz}\left(\varphi_{kk'}^{\lambda-\lambda'}\right)_{xyz} \\ \Big[\sum_i \frac{U_{kk'x}^{\lambda\lambda' i}U_{kk'}^{ll'i}}{\omega_i^2}\Big]\Big[\sum_i \frac{U_{kk'y}^{\lambda\lambda' i}U_{kk'z}^{\lambda\lambda' i}}{w_i^2}\Big].\end{aligned}\right.$$

Nach der Theorie der Wärmeausdehnung der Kristalle von Debye und Born soll nun dieser Ausdruck die Wärmeausdehnung des Kristalls geben. Wir beweisen in § 4 für ein spezielles Gitter, daß die Wärmeausdehnung, wie sie durch jenen Ausdruck gegeben wird, sich in der Grenze (für „unendliches" Gitter) als homogene Verzerrung, charakterisiert durch einen Tensor der Wärmeausdehnung, darstellen läßt. In der Bornschen Behandlung wird dies von vornherein angenommen und dann die Berechnung der Komponenten des Tensors durchgeführt.

Bei der Berechnung des Zeitmittelwertes der Intensität J haben wir nach (15″) § 1, sowie nach (4), (5) und (6′) den folgenden Mittelwert zu bilden

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned}\overline{K_{kk'}^{ll'}} = c\cdot\overline{\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\dots\!\int} e^{i\sum_u V_{kk'}^{ll'u}p_u - \frac{1}{2kT}\sum_u w_u^2 p_u^2} \\ \Big(1-\frac{1}{kT}\sum_{ijh} A_{ijh}p_i p_j p_h\Big)\prod_u dp_u,\end{aligned}\right.$$

wo

$$(11')\qquad V_{kk'}^{ll'i} = \varkappa(S-S_0)\,U_{kk'}^{ll'i}$$

ist. Durch Transformationen vom Typus

$$q_u = \frac{\omega_u}{\sqrt{2kT}} p_u - \frac{i}{2} V^{ll'u}_{kk'} \cdot \frac{\sqrt{2kT}}{\omega_u}$$

führt man die in (11) auftretenden Integrale auf Integrale zurück, die sich einfach berechnen lassen, und findet

$$K^{ll'}_{kk'} = e^{-2M^{ll'}_{kk'}} \left(1 + i\alpha^{ll'}_{kk'} + i\beta^{ll'}_{kk'}\right), \tag{11''}$$

wo (vgl. (11'))

$$M^{ll'}_{kk'} = \frac{x^2 kT}{4} \sum_i \frac{\left[(S - S_0) U^{ll'}_{kk'}\right]^2}{\omega_i^2}, \tag{12}$$

$$\alpha^{ll'}_{kk'} = -3x kT \sum_{ii} \frac{A_{iii}}{\omega_i^2 \omega_i^2} \cdot (S - S_0) U^{ll'i}_{kk'}, \tag{13}$$

somit nach (10)

$$\alpha^{ll'}_{kk'} = x(S - S_0)\overline{(u_{lk} - u_{l'k'})} \tag{13'}$$

und

$$\beta^{ll'}_{kk'} = k^2 T^2 \sum_{ijh} \frac{A_{ijh}}{\omega_i^2 \omega_j^2 \omega_h^2} V^{ll'i}_{kk'} V^{ll'j}_{kk'} V^{ll'h}_{kk'}, \tag{14}$$

somit nach (3')

$$\left\{ \begin{aligned} \beta^{ll'}_{kk'} = {} & \frac{k^2 T^2}{12} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xyz} \left(\varphi^{l-l'}_{kk'}\right)_{xyz} \\ & \left[\sum_i \frac{U^{ll'i}_{kk'x} V^{ll'i}_{kk'}}{\omega_i^2}\right]\left[\sum_i \frac{U^{ll'i}_{kk'y} V^{ll'i}_{kk'}}{\omega_i^2}\right]\left[\sum_i \frac{U^{ll'i}_{kk'z} V^{ll'i}_{kk'}}{\omega_i^2}\right]. \end{aligned} \right. \tag{14'}$$

Wir können (11'') in der Form

$$K^{ll'}_{kk'} = e^{-2M^{ll'}_{kk'} + i\alpha^{ll'}_{kk'}} \left(1 + i\beta^{ll'}_{kk'}\right) \tag{15}$$

schreiben. Dann folgt

$$\left\{ \begin{aligned} J = {} & \sum_{kk'} \sum_{ll'} \Phi_k \widetilde{\Phi}_{k'} e^{ix(S - S_0)\overline{(R'_{lk} - R'_{l'k'})} - 2M^{ll'}_{kk'}} \\ & + i \sum_{kk'} \sum_{ll'} \Phi_k \widetilde{\Phi}_{k'} \beta^{ll'}_{kk'} e^{ix(S - S_0)\overline{(R_{lk} - R_{l'k'})} - 2M^{ll'}_{kk'}}. \end{aligned} \right. \tag{16}$$

Hier ist

$$\left\{ \begin{aligned} \overline{R'_{lk} - R'_{l'k'}} &= R_{lk} - R_{l'k'} + \overline{u_{lk} - u_{l'k'}} \\ &= l_1 \overline{a_1} + l_2 \overline{a_2} + l_3 \overline{a_3} + \overline{r_k - r_k} \end{aligned} \right. \tag{16'}$$

der mittlere „Abstandsvektor" von zwei Atomen bei der Tempe-

ratur T. $\overline{a_1}$, $\overline{a_2}$, $\overline{a_3}$ sind die zugehörigen „mittleren Achsenvektoren". Die Vektoren r_k definieren die entsprechenden Mittellagen der Atome in einer Zelle. Die Darstellung von $\overline{R'_{lk} - R'_{l'k'}}$ durch die mittleren Achsenvektoren und durch die Vektoren r_k ist mit der Bohrschen Theorie im Einklang; wir beweisen in § 4 für einen speziellen Fall die Möglichkeit einer solchen Darstellung.

Wir werden ferner in § 4, allerdings nur für ein besonders einfaches Gitter, zeigen, daß die Größe $\beta^{ll'}_{kk'}$ immer sehr klein ist. Der erste Teil von J in (16) läßt sich nun genau nach dem früher angegebenen Muster berechnen, und man findet die von mir früher angegebenen Ausdrücke, wenn in diesen, wie ich es gemacht habe, die mittleren Vektoren a_i ($i = 1, 2, 3$) und r_k eingeführt werden.[1])

Der zweite Teil von J kann nach dem oben über $\beta^{ll'}_{kk'}$ Gesagten nur eine schwache *Streustrahlung* geben. Dies gilt zunächst für das in § 4 behandelte einfache Gitter und es ist zu erwarten, daß es im allgemeinen so ist.

Ich will nun kurz angeben, wie eine quantenstatistische Behandlung dieses Problems möglich ist. Für die Wahrscheinlichkeit eines Volumenelementes $\Pi\, dp_i\, d\dot{p}_i$ im Phasenraume wird statt (4') der Ansatz

$$W \prod_i dp_i\, d\dot{p}_i = w\, e^{-\frac{1}{kT}(\Phi + T)} \prod_i dp\, d\dot{p}_i$$

gemacht, wobei w eine Funktion der p_i und $\dot{p}_i$ bedeutet („Gewichtsfunktion"). Dabei soll

$$\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int}\, w \prod_i dp_i\, d\dot{p}_i = 1$$

sein. Es wird nun die folgende Annahme gemacht. Wenn w_0 die entsprechende Gewichtsfunktion ist, welche zu der Näherung $\Phi = \Phi_2$ für die potentielle Energie gehört, soll die Differenz $w - w_0$ nur Glieder vom zweiten und höheren Grade in den Koeffizienten von Φ_3 enthalten. Bei Annahme der klassischen Statistik ist w einfach der Normierungsfaktor, dann

1) Diss. S. 21 u. f.

ist jene Annahme erfüllt. Mit Anwendung dieser Annahme und einiger Näherungen, deren Berechtigung aus der Behandlung nach der klassischen Statistik wahrscheinlich wird, lassen sich die erforderlichen Rechnungen leicht durchführen.

§ 4. Untersuchung der Wärmeausdehnung und deren Zusammenhang mit den Lagen der Röntgenspektrallinien bei einem speziellen Gitter

Wir betrachten ein rechteckiges parallelepipedisches Gitter, wo die Lagen der Atome durch die Formeln

$$x = l_1 a_x, \qquad y = l_2 a_y, \qquad z = l_3 a_z \tag{1}$$

gegeben sind. a_x, a_y, a_z sind also die Längen der zueinander senkrechten Grundvektoren des Gitters. Die Begrenzung des Kristalls soll durch die Formeln

$$0 \leq l_1 \leq L_1, \qquad 0 \leq l_2 \leq L_2, \qquad 0 \leq l_3 \leq L_3 \tag{2}$$

gegeben sein. Es wird angenommen, daß jedes Atom bei seinen Schwingungen nur von den sechs nächsten Nachbaratomen beeinflußt wird. Die Randatome sollen frei sein. Für die potentielle Energie wird der folgende Ansatz gemacht.

$$\Phi = \Phi_x + \Phi_y + \Phi_z \tag{3}$$

mit

$$\left\{\begin{aligned}
&\Phi_x = \Phi_{2x} + \Phi_{3x} \\
&\Phi_{2x} = \sum_{l_1}\sum_{l_2}\sum_{l_3}\Big[\frac{A_x}{2}(u_{l_1+1,\,l_2,\,l_3,\,x} - u_{l_1,\,l_2,\,l_3,\,x})^2 \\
&\quad + \frac{B_x}{2}(u_{l_1,\,l_2+1,\,l_3,\,x} - u_{l_1 l_2 l_3,\,x})^2 + \frac{C_x}{2}(u_{l_1,\,l_2,\,l_3+1,\,x} - u_{l_1,\,l_2,\,l_3,\,x})^2\Big] \\
&\Phi_{3x} = \frac{D_x}{3}\sum_{l_1}\sum_{l_2}\sum_{l_3}(u_{l_1+1,\,l_2,\,l_3,\,x} - u_{l_1,\,l_2,\,l_3,\,x})^3 .
\end{aligned}\right. \tag{3'}$$

Die Summationen erstrecken sich über alle Verrückungsdifferenzen, die mit (2) verträglich sind. Für Φ_y und Φ_z werden entsprechende Ansätze gemacht. Die Werte von $(\varphi^{l-l'})_{xy}$ und $(\varphi^{l-l'})_{xyz}$ bei diesem Gitter findet man sofort durch den Vergleich von (2) § 1 und von (2) § 3 mit (3).[1]) Die kinetische Energie ist

$$T = T_x + T_y + T_z \tag{4}$$

1) Man findet $\varphi_{xx}^{\pm 1,0,0} = A_x$, $\varphi_{xx}^{0,\pm 1,0} = B_x$, $\varphi_{xx}^{0,0,\pm 1} = C_x$, $\varphi_{xxx}^{+1} = -\varphi_{xxx}^{-1} = 2D_x$.

mit

$$T_x = \frac{m}{2} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} \dot{u}^2_{l_1 l_2 l_3 x} \quad \text{usw.} \tag{4'}$$

Die Normalkoordinaten zerfallen in drei Gruppen, welche sich bzw. auf die Schwingungen in der x-, y- und z-Richtung beziehen. Für die x-Richtung setzen wir ($u_{lx} = u_{l_1 l_2 l_3 x}$)

$$u_{lx} = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{i=0}^{N} U^i_{lx} p_{ix}, \tag{5}$$

wo $N = (L_1 + 1)(L_2 + 1)(L_3 + 1)$ die Zahl der Atome im Gitter und p_{ix} die Normalkoordinaten für die x-Richtung sind. Dann folgt aus (10') § 3

$$\begin{cases} \overline{u_{lx} - u_{l'x}} = -\dfrac{D_x k T}{m^3} \\ \displaystyle\sum_{\lambda} \left[\sum_i \frac{(U^i_{\lambda x} - U^i_{\lambda' x})(U^i_{lx} - U^i_{l'x})}{\omega^2_{ix}} \right] \left[\sum_i \frac{(U^i_{\lambda x} - U^i_{\lambda' x})^2}{\omega^2_{ix}} \right], \end{cases} \tag{5'}$$

wobei $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, $\lambda' = (\lambda_1 - 1, \lambda_2, \lambda_3)$ ist, ferner aus (12) § 3 und (14) § 3

$$M_{ll'} = M_{ll'x} + M_{ll'y} + M_{ll'z} \tag{6}$$

mit

$$M_{ll'x} = \frac{x^2 (\alpha - \alpha_0)^2}{4m} k T \sum_i \frac{(U^i_{lx} - U^i_{l'x})^2}{\omega^2_{ix}} \tag{6'}$$

und

$$\beta_{ll'} = \beta_{ll'x} + \beta_{ll'y} + \beta_{ll'z} \tag{7}$$

mit

$$\beta_{ll'x} = \frac{k^2 T^2 D_x x^3 (\alpha - \alpha_0)^3}{3m^3} \sum_{\lambda} \left[\sum_i \frac{(U^i_{lx} - U^i_{l'x})(U^i_{\lambda x} - U^i_{\lambda' x})}{\omega^2_{ix}} \right]^3. \tag{7'}$$

Die folgenden Rechnungen werden mit Anwendung der exakten Normalkoordinaten des angegebenen Gitters ausgeführt. Der Übersichtlichkeit halber seien zunächst die Ergebnisse kurz zusammengefaßt. Wir finden, daß in der Grenze wo L_1, L_2 und L_3 unendlich werden, die folgenden Gleichungen gelten:

$$\begin{cases} \overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1 - 1, l_2, l_3, x}} = \alpha_x a_x T \\ \overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1, l_2 - 1, l_3, x}} = 0 \\ \overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1, l_2, l_3 - 1, x}} = 0, \end{cases} \tag{8}$$

wo

$$(8')\quad \left\{ \begin{aligned} \alpha_x &= -\frac{D_x k}{A_x a_x} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \\ &\cdot \int_{-\pi}^{+\pi}\!\!\int\!\!\int \frac{\sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 \, d\varphi_1 \, d\varphi_2 \, d\varphi_3}{A_x \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 + B_x \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_2 + C_x \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_3} \end{aligned} \right.$$

der *Wärmeausdehnungskoeffizient* für die x-Richtung ist. Aus (8) folgt

$$\overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1', l_2', l_3', x}} = \alpha_x (l_1 - l_1') a_x T.$$

Dabei ist angenommen, daß die Atome $(l_1 l_2 l_3)$ und $(l_1' l_2' l_3')$ im „Innern" des Gitters liegen und daß die Differenzen $l_1 - l_1'$, $l_2 - l_2'$, $l_3 - l_3'$ endlich sind.

Wir zeigen ferner, daß die Größe $\beta_{ll'x}$ [siehe (15) § 3] nur für kleine Werte der Differenzen $l_1 - l_1'$, $l_2 - l_2'$, $l_3 - l_3'$ einen Wert hat, der möglicherweise zu berücksichtigen wäre. Für $l_1' = l_1 - 1$, $l_2' = l_2$, $l_3' = l_3$ folgt in grober Näherung, wenn B_x und C_x gegen A_x klein sind [vgl. (8')]

$$(8'')\quad \beta_{ll'x} = \frac{k^2 T^2 D_x}{3 A_x^3} \varkappa^3 (\alpha - \alpha_0)^3 = -\frac{k T^2 a_x}{3 c_{11} a_x^3} [\varkappa a_x (\alpha - \alpha_0)]^3,$$

wobei c_{11} ein Elastizitätskoeffizient für die x-Richtung ist. Mit Einführung der folgenden für Sylvin gültigen Werte

$$c_{11} = 4{,}7 \cdot 10^{11}, \quad a_x = 3{,}13 \cdot 10^{-8}, \quad \alpha_x = 3{,}8 \cdot 10^{-5}$$

folgt

$$\beta_{ll'x} = 3{,}8\, T^2 [\varkappa a_x (\alpha - \alpha_0)]^3 \cdot 10^{-10}.$$

Da für ein „Interferenzmaximum" $\varkappa a_x (\alpha - \alpha_0) = 2\pi h_1$ (h_1 ganze Zahl) ist, so folgt, daß für Reflexionen nicht zu hoher Ordnung $\beta_{ll'x}$ klein sein muß.

Zum Beweis dieser Behauptungen führen wir die exakten Normalkoordinaten des angegebenen Gitters ein. Man erhält diese, wenn man für die Größen U_{lx}^i in (5) den Ansatz

$$(9)\quad U_{lx}^i = u_{l_1 x}^{i_1} \, u_{l_2 x}^{i_2} \, u_{l_3 x}^{i_3}$$

macht. Dabei soll gelten, wenn

$$(9')\quad \varphi_k = \frac{i_k \pi}{L_k + 1}; \quad i_k = 0, 1, 2, 3 \ldots, L_k; \quad k = 1, 2, 3$$

ist:

$$(9'')\quad u^{i_k}_{l_k x} = \begin{cases} \dfrac{\sqrt{2}}{\sqrt{L_k+1}} \cos\left(l_k+\dfrac{1}{2}\right)\varphi_k, & \text{wenn } \varphi_k \neq 0, \text{ d. h. } i_k = 1,2,..L_k \text{ ist} \\ \dfrac{1}{\sqrt{L_k+1}}, & \text{wenn } \varphi_k = 0, \text{ d. h. } i_k = 0 \text{ ist.} \end{cases}$$

Dann folgt nämlich (die i_k nehmen hier und in (11) die eben angegebenen Werte an)

$$(10)\quad \begin{cases} T_x = \frac{1}{2}\sum_i p_{ix}^2 \\ \Phi_{2x} = \frac{1}{2}\sum_i \omega_{ix}^2 \dot{p}_{ix}^2 \end{cases}$$

mit

$$(10')\quad \omega_{ix}^2 = \frac{4}{m}\left(A_x \sin^2\frac{\varphi_{i_1}}{2} + B_x \sin^2\frac{\varphi_{i_2}}{2} + C_x \sin^2\frac{\varphi_{i_3}}{2}\right).$$

Bei den folgenden Rechnungen können wir im allgemeinen den Index x fortlassen. Wir beweisen zunächst die drei Beziehungen (8). Es genügt, die zwei ersten von ihnen zu beweisen, da die dritte derselben Art wie die zweite ist. Wir setzen

$$(11)\quad \left.\begin{matrix} S_{\lambda l} \\ S_{\lambda l} \end{matrix}\right\} = \sum_i \frac{(U^i_{\lambda x} - U^i_{\lambda' x})\,(U^i_{l x} - U^i_{l' x})}{\omega_i^2}$$

wo $\lambda = (\lambda_1\,\lambda_2\,\lambda_3)$, $\lambda' = (\lambda_1 - 1, \lambda_2, \lambda_3)$ ist. In $S_{\lambda l}$ ist $l = (l_1, l_2, l_3)$, $l' = (l_1 - 1, l_2, l_3)$, in $S'_{\lambda l}$ aber $l = (l_1, l_2, l_3)$, $l' = (l_1, l_2 - 1, l_3)$. Wir haben nun nach (5') die Grenzwerte von

$$(11')\quad \sum_\lambda S_{\lambda l}\, S_{\lambda\lambda} \quad \text{und} \quad \sum_\lambda S'_{\lambda l}\, S_{\lambda\lambda}$$

für unendliche Werte von L_1, L_2 und L_3 zu betrachten.

Zunächst folgt aus (11), (9) und (9')

$$(12)\quad \begin{cases} S_{\lambda l} = \dfrac{m}{N} \sum_{i_1=-L_1}^{+L_1}{}' \sum_{i_2=-L_2}^{+L_2}{}' \sum_{i_3=-L_3}^{+L_3} \sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 \sin l_1\varphi_1 \sin\lambda_1\varphi_1 \\ \qquad \cdot \dfrac{\cos\left(l_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2 \cos\left(\lambda_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2 \cos\left(l_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3 \cos\left(\lambda_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3}{A\sin^2\frac{\varphi_1}{2} + B\sin^2\frac{\varphi_2}{2} + C\sin^2\frac{\varphi_3}{2}}. \end{cases}$$

Dabei ist der Kürze wegen φ_1 statt φ_{i_1}, φ_2 statt φ_{i_2}, φ_3 statt φ_{i_3} geschrieben. Die Summe (12) können wir auch in der Form

$$(12')\quad \begin{cases} S_{\lambda l} = \dfrac{m}{(L_1+1)(L_2+1)\,C} \\ \quad \displaystyle\sum_{l_1=-L_1}^{+L_1}\sum_{l_2=-L_2}^{+L_2} \sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 \sin l_1\varphi_1 \sin\lambda_1\varphi_1 \cos\left(l_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2 \\ \qquad \cos\left(\lambda_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2 \\ \qquad \left[\dfrac{1}{L_3+1}\displaystyle\sum_{l_3=-L_3}^{+L_3} \frac{\cos\left(l_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3 \cos\left(\lambda_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3}{a^2+\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}\right] \end{cases}$$

darstelllen, wobei

$$(12'')\qquad a^2 = \frac{A}{C}\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{B}{C}\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2$$

ist. Ich benutze nun eine Transformationsformel, welche ich früher angegeben habe.[1]) Diese gibt für die Summe

$$(13)\qquad \frac{1}{L+1}\sum_{l=-L}^{+L} \frac{\cos\left(l+\frac{1}{2}\right)\varphi \cos\left(\lambda+\frac{1}{2}\right)\varphi}{a^2+\sin^2\frac{1}{2}\varphi} \qquad \left(\varphi = \frac{i\pi}{L+1}\right)$$

den Ausdruck

$$(13')\qquad \frac{1}{\pi}\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_s \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\cos\left(l+\frac{1}{2}\right)\varphi \cos\left(\lambda+\frac{1}{2}\right)\varphi}{a^2+\sin^2\frac{1}{2}\varphi} e^{2is(L+1)\varphi}\,d\varphi\,.$$

Setzt man

$$(14)\qquad I_m = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{e^{im\varphi}}{a^2+\sin^2\frac{1}{2}\varphi}\,d\varphi\,,$$

kann also die Summe (13) folgendermaßen geschrieben werden

$$(15)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{4\pi}\,[I_{l+\lambda+1+2s(L+1)} + I_{-(l+\lambda+1)+2s(L+1)} \\ \qquad + I_{l-\lambda+2s(L+1)} + I_{-(l-\lambda)+2s(L+1)}]\,. \end{cases}$$

Das Integral I_m läßt sich durch die Transformation $e^{i\varphi} = t$ und eine Residuenrechnung leicht auswerten; wir finden

$$(15')\qquad I_m = 2\pi\,\frac{e^{-2|m|\alpha}}{a\sqrt{a^2+1}}\,,$$

wo

$$(15'')\qquad e^{-\alpha} = \sqrt{a^2+1} - a$$

---

1) Dissertation S. 78.

gesetzt worden ist. Nach (15) folgt dann, daß (13) für große Werte von L, l, λ und $2(L+1)-(l+\lambda+1)$ den Grenzwert

$$\frac{1}{a\sqrt{a^2+1}}\,e^{-2|l-\lambda|\alpha} \tag{16}$$

hat. Statt (16) können wir das Integral

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{e^{i(l-\lambda)\varphi}}{a^2+\sin^2\frac{1}{2}\varphi}\,d\varphi \tag{16'}$$

setzen.

Aus (12') folgt mit Einführung des Grenzwertes (16') der Summe (13)

$$\left\{\begin{aligned}&\lim_{L_3\to\infty} S_{\lambda l} = \frac{m}{(L_1+1)(L_2+1)}\\ &\cdot\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}d\varphi_3\sum_{i_1=-L_1}^{+L_1}\sum_{i_2=-L_2}^{+L_2}\frac{\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1\sin^2\lambda_1\varphi_1\cos^2\left(\lambda_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1+B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2+C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}.\end{aligned}\right. \tag{17}$$

Bei der Bildung des Grenzwertes von $\sum_{\lambda} S_{\lambda l}\,S_{\lambda\lambda}$ [vgl. (11')] kann man also $S_{\lambda l}$ in bezug auf λ_3 numerieren. Die Summation von (16) in bezug auf λ (λ soll dabei von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen) gibt den Summenwert $1/a^2$. Folglich wird

$$\left\{\begin{aligned}&\lim_{L_3\to\infty}\sum_{\lambda} S_{\lambda l} = \frac{m}{(L_1+1)(L_2+1)}\\ &\sum_{i_1=-L_1}^{+L_1}\sum_{i_2=-L_2}^{+L_2}\frac{\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1\sin l_1\varphi_1\sin\lambda_1\varphi_1\cos\left(l_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2\cos\left(\lambda_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1+B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2}.\end{aligned}\right. \tag{17'}$$

Der Grenzwert von $\sum_{l_2} S_{\lambda l}\,S_{\lambda\lambda}$ ist das Produkt der Ausdrücke (17) und (17'). In derselben Weise folgt

$$\lim_{L_2\to\infty}\lim_{L_3\to\infty} S_{\lambda\lambda} = \frac{m}{L_1+1}\cdot\frac{1}{(2\pi)^2}$$
$$\cdot\iint_{-\pi}^{+\pi}d\varphi_2\,d\varphi_3\sum_{i_1=-L_1}^{+L_1}\frac{\sin^2\lambda_1\varphi_1\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1+B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2+C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}$$

$$\lim_{L_2\to\infty}\lim_{L_3\to\infty}\sum_{l_2 l_3} S_{\lambda l} = \frac{m}{(L_1+1)A}\sum_{l_1=-L_1}^{+L_1}\sin l_1\varphi_1 \sin\lambda_1\varphi_1 = \begin{cases}\frac{m}{A}, & \text{wenn } l_1=\lambda_1\\ 0, & \text{wenn } l_1\neq\lambda_1.\end{cases}$$

Schließlich folgt

$$\lim_{L_1\to\infty}\lim_{L_2\to\infty}\lim_{L_3\to\infty}\sum_{l} S_{\lambda l}S_{\lambda l} = \frac{m^2}{A}\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint_{-\pi}^{+\pi}\frac{\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1\, d\varphi_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 + B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2 + C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3},$$

woraus dann nach (11) und (5′) die erste Gleichung (8) nebst (8′) folgt.

In ähnlicher Weise läßt sich beweisen, daß der Grenzwert der zweiten Summe (11′) gleich Null ist. Nach (11), (9) und (9′) ist

$$(19)\quad \begin{cases} S'_{\lambda l} = \frac{m}{N}\sum_{l_1=-L_1}^{+L_1}\sum_{l_2=-L_2}^{+L_2}\sum_{l_3=-L_3}^{+L_3}\sin\frac{1}{2}\varphi_1\cos\left(l_1+\frac{1}{2}\right)\varphi_1\sin\lambda_1\varphi_1 \\ \cdot\dfrac{\sin\frac{1}{2}\varphi_2\sin l_2\varphi_2\cos\left(l_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2\cos\left(l_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3\cos\left(\lambda_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 + B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2 + C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}. \end{cases}$$

Statt dessen kann man z. B. schreiben

$$(19')\quad \begin{cases} S'_{\lambda l} = \dfrac{m}{(L_2+1)(L_3+1)A} \\ \sum_{l_2=-L_2}^{+L_2}\sum_{l_3=-L_3}^{+L_3}\sin\frac{1}{2}\varphi_2\sin l_2\varphi_2\cos\left(\lambda_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2\cos\left(l_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3 \\ \cos\left(\lambda_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3\left[\frac{1}{L_1+1}\sum_{l_1=-L_1}^{+L_1}\frac{\cos\left(l_1+\frac{1}{2}\right)\varphi_1\cos\left(\lambda_1+\frac{1}{2}\right)\varphi_1}{b^2+\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1}\right], \end{cases}$$

wo

$$(19'')\qquad b^2 = \frac{B}{A}\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2 + \frac{C}{A}\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3$$

ist. Für den eingeklammerten Ausdruck in (19′) erhalten wir (für $b\neq 0$) den folgenden Grenzwert, wenn $L_1\to\infty$

$$(19''')\qquad \frac{1}{2b\sqrt{b^2+1}}\left[e^{-2|l_1-\lambda_1+1|\beta} - e^{-2|l_1-\lambda_1|\beta}\right],$$

wobei $e^{-\beta} = \sqrt{b^2+1}-b$.

Für $b = 0$ ist $\delta_{\lambda l} = 0$. Bei der Summation von (19‴) in bezug auf λ_1 (vgl. oben) heben sich die Summen der beiden Ausdrücke in Klammer weg, woraus die zweite Gleichung (8) folgt.

Man bestätigt in derselben Weise, daß die Grenzwerte (8) von der Ordnung unabhängig sind, in der L_1, L_2 und L_3 unendlich werden.

Wir betrachten jetzt die in der Formel (7′) auftretende Summe

$$\sum_{\lambda}\left[\sum_{i}\frac{(U^i_{lx}-U^i_{l'x})(U^i_{\lambda x}-U^i_{\lambda' x})}{\omega^2_{ix}}\right]^3. \tag{21}$$

Wird

$$s_{\lambda l}=\sum_{i}\frac{(U^i_{\lambda x}-U^i_{\lambda' x})\,U^i_{lx}}{\omega^2_{ix}} \tag{21′}$$

gesetzt, können wir (21) in der Form

$$\sum_{\lambda}(s_{\lambda l}-s_{\lambda l'})^3 \tag{21″}$$

schreiben. Nach (9), (9′) und (9″) und mit einer früher benutzten Transformation folgt

$$\left\{\begin{aligned} s_{\lambda l} = -\,m\sum_{S=-\infty}^{+\infty}{}^{(3)}\frac{4}{(2\pi)^3}\overline{\int\int\int_{-\infty}^{+\infty}}\sin\tfrac{1}{2}\varphi_1\sin\lambda_1\varphi_1\cos\left(l_1+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_1 \\ \cdot\frac{\cos\left(\lambda_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2\cos\left(l_2+\frac{1}{2}\right)\varphi_2\cos\left(\lambda_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3\cos\left(l_3+\frac{1}{2}\right)\varphi_3\,e^{2iS(L+1)}}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1+B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2+C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}, \end{aligned}\right. \tag{22}$$

wo

$$S(L+1)\varphi = S_1(L_1+1)\varphi_1 + S_2(L_2+1)\varphi_2 + S_3(L_3+1)\varphi_3.$$

Eine analoge Formel gilt natürlich für $S_{\lambda l'}$. Wir benutzen nun die Formeln

$$\left\{\begin{aligned} 2\sin\lambda_1\varphi_1\cos\left(l_1+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_1 &= \sin\left(l_1+\lambda_1+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_1-\sin\left(l_1-\lambda_1+\tfrac{1}{2}\right)\varphi \\ 2\cos\left(\lambda_2+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_2\cos\left(l_2+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_2 &= \cos\left(l_2+\lambda_2+1\right)\varphi_2-\cos(l_2-\lambda_2)\varphi_2 \\ 2\cos\left(\lambda_3+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_3\cos\left(l_3+\tfrac{1}{2}\right)\varphi_3 &= \cos(l_3+\lambda_3+1)\varphi_3-\cos(l_3-\lambda_3)\varphi_3. \end{aligned}\right. \tag{23}$$

Es läßt sich zeigen, daß die Summe (21) für $L_1 \to \infty$, $L_2 \to \infty$, $L_3 \to \infty$ den Grenzwert

$$(24)\quad -m^3 \sum_{\lambda=-\infty}^{+\infty}{}^{(\mathfrak{H})} \left[I_{l_1-\lambda_1+\frac{1}{2},\, l_2-\lambda_2,\, l_3-\lambda_3} - I_{l_1'-\lambda_1+\frac{1}{2},\, l_2'-\lambda_2,\, l_3'-\lambda_3} \right]^3$$

hat, wobei

$$(24')\quad \begin{cases} I_{l_1+\frac{1}{2},\, l_2,\, l_3} = \dfrac{i}{16\pi^3} \cdot \\ \displaystyle\iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin\frac{1}{2}\varphi_1\, e^{i\left(l_1+\frac{1}{2}\right)\varphi_1 + i l_2 \varphi_2 + i l_3 \varphi_3}}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 + B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2 + C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}\, d\varphi_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3 . \end{cases}$$

Wird (23) in (22) eingeführt, braucht man m. a. W. an der Grenze (für unendliches Gitter) nur ein Integral zu berücksichtigen, das dem Wert $S = 0$ entspricht und wo im Zähler des Integranden das Produkt $-\sin\frac{1}{2}\varphi_1 \sin\left(l_1 - \lambda_1 + \frac{1}{2}\right)\varphi_1 \cos\left(l_2 - \lambda_2\right)\varphi_2 \cos\left(l_3 - \lambda_3\right)\varphi_3$ steht.[1])

Wir nehmen nun an, daß wenigstens eine der Zahlen l_1, l_2 und l_3 groß ist, und suchen für diesen Fall einen Näherungswert von $I_{l_1+\frac{1}{2},\, l_2,\, l_3}$. Wenn z. B. l_2 groß ist, führen wir die Integration in φ_2 aus und erhalten nach (14), (15') und (15'')

$$(25)\quad \begin{cases} I_{l_1+\frac{1}{2},\, l_2,\, l_3} = \dfrac{i}{8\pi^2} \cdot \dfrac{1}{B} \cdot \\ \displaystyle\iint_{-\pi}^{+\pi} \sin\frac{1}{2}\varphi_1\, e^{i\left(l_1+\frac{1}{2}\right)\varphi_1 + i l_3 \varphi_3} \cdot \frac{e^{-2|l_2|\gamma}}{c\sqrt{c^2+1}}\, d\varphi_1\, d\varphi_3 , \end{cases}$$

worin

$$(25')\quad c^2 = \frac{A}{B}\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{C}{B}\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3,\quad e^{-\gamma} = \sqrt{c^2+1} - c .$$

Wir erhalten eine Näherung für große $|l_2|$, wenn wir

$$e^{-\gamma} = e^{-c}, \qquad c = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{A}{B}\varphi_1^2 + \frac{C}{B}\varphi_3^2} ,$$

$$\sqrt{c^2+1} = 1, \qquad \sin\frac{1}{2}\varphi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1$$

setzen, und in (25) die Integrationen zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ führen. Wir finden so nach einiger Rechnung

---

1) Bei dem Grenzübergang zum unendlichen Gitter sollen L_1, l_1' usw. und die Differenzen $L_1 - l_1$, $L_1 - l_1'$ usw. unendlich wachsen, während die Differenzen $l_1 - l_1'$ usw. endlich bleiben sollen.

$$(26)\quad I_{l_1+\frac{1}{2},\,l_2,\,l_3} \approx -\frac{1}{4\pi}\,\frac{1}{A\sqrt{ABC}}\,\frac{l_1+\frac{1}{2}}{\left[\frac{(l_1+\frac{1}{2})^2}{A}+\frac{l_2^2}{B}+\frac{l_3^2}{C}\right]^{3/2}}.$$

Dieselbe Formel folgt bei der Voraussetzung, daß l_1 oder l_3 groß ist. Aus (24′) folgt

$$(27)\quad I_{l_1+\frac{1}{2},\,l_2,\,l_3} = -\,I_{-l_1-\frac{1}{2},\,l_2,\,l_3} = I_{l_1+\frac{1}{2},\,-l_2,\,l_3} = I_{l_1+\frac{1}{2},\,l_2,\,-l_3}.$$

Aus (24), (26) und (27) folgt, daß die Summe (21) sicher klein ist, wenn nicht $|l_1-l_1'|$, $|l_2-l_2'|$ und $|l_3-l_3'|$ klein sind. Wenn $l_1-l_1'=1$, $l_2=l_2'$, $l_3=l_3'$ ist, findet man für (21) die grobe Näherung

$$-m^3\left[I_{\frac{1}{2},\,0,\,0}-I_{-\frac{1}{2},\,0,\,0}\right]^3 =$$

$$m^3\left[\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi}\!\!\int\!\!\int \frac{\sin^3\frac{1}{2}\varphi_1\,d\varphi_1\,d\varphi_2\,d\varphi_3}{A\sin^2\frac{1}{2}\varphi_1+B\sin^2\frac{1}{2}\varphi_2+C\sin^2\frac{1}{2}\varphi_3}\right]^3.$$

Wenn B und C klein gegen A sind, sieht man, daß die rechte Seite dieser Formel annäherungsweise gleich $\frac{m^3}{A^3}$ ist. Daraus folgt dann die Formel (8″).

§ 5. Die Bedeutung der Glieder dritten und vierten Grades der potentiellen Energie für die Intensität der Röntgeninterferenzen bei einem eindimensionalen Gitter

Wir betrachten ein eindimensionales Gitter, das aus L Atomen ($l=1, 2, \ldots L$) besteht, deren Gleichgewichtslagen auf einem Geraden (der X-Achse) im gegenseitigen Abstand a liegen. Die Verrückung eines Atoms in die x-Richtung sei u_l. Die potentielle Energie des Gitters schreiben wir, mit Einführung der relativen Verrückungen $\xi_l = u_l - u_{l-1}$, in der Form

$$(1)\qquad \Phi = \sum_{l=2}^{L} U_l, \quad \text{wobei } U_l = \frac{A}{2}\xi_l^2 + \frac{B}{3}\xi_l^3 + \frac{C}{4}\xi_l^4$$

ist.

Wir nehmen an, daß irgendein Atom, z. B. das erste ($l=1$) festgehalten wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß u_2, $u_3, \ldots u_L$ bei den Wärmeschwingungen des Gitters Werte zwischen u_2 und u_2+du_2, u_3 und u_3+du_3 usw. annehmen,

ist dann nach dem gewöhnlichen Ansatz der klassischen Statistik

$$C^{L-1} \cdot e^{-\frac{\Phi}{kT}} d u_2 d u_3 \ldots d u_l = \prod_{l=2}^{L} W_l, \tag{2}$$

wobei

$$W_l = c e^{-\frac{U_l}{kT}} d \xi_l \quad \text{und} \quad c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U_l}{kT}} d u_l = 1 \tag{2'}$$

ist. Wir benutzen bei der Berechnung der zuletzt aufgeschriebenen Integrale sowie der im folgenden auftretenden Integrale die Näherung

$$e^{-\frac{U_l}{kT}} = e^{-\frac{A}{2kT} \xi_l^2} \left(1 - \frac{B}{3kT} \xi_l^3 - \frac{C}{4kT} \xi_l^4 + \frac{B^2}{18k^2T^2} \xi_l^6\right). \tag{3}$$

Dann folgt leicht

$$c = \sqrt{\frac{A}{2\pi kT}} \left[1 + \left(\frac{3C}{4A^2} - \frac{5B^2}{6A^3}\right) kT\right], \tag{3'}$$

ferner als mittlere Verrückung benachbarter Atome bei der Temperatur T

$$\bar{\xi}_l = c \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_l e^{-\frac{U_l}{kT}} d \xi_l = - \frac{Bk}{A^2} T. \tag{4}$$

Damit Temperaturausdehnung stattfindet, muß B negativ sein, der *Wärmeausdehnungskoeffizient* ist

$$\beta = - \frac{Bk}{A^2 a}. \tag{4'}$$

Die mittlere potentielle Energie ist

$$\begin{cases} (L-1)\, c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U_l}{kT}} \cdot U_l \, d \xi_l \\ \qquad = (L-1) kT \left[\frac{1}{2} + kT \left(\frac{5B^2}{6A^3} - \frac{3C}{4A^2}\right)\right]. \end{cases} \tag{5}$$

Die mittlere kinetische Energie ist $\frac{1}{2}(L-1)kT$. Wenn die Differenz $\frac{5B^2}{6A^3} - \frac{3C}{4A^2}$ positiv ist, wächst die spezifische Wärme mit der Temperatur; um den bei hohen Temperaturen beobachteten Anwachs der spezifischen Wärme über den Dulong-

Petitschen Wert hinaus, zu erklären, nimmt Born im dreidimensionalen Falle an, daß die entsprechende Differenz positiv ist.

Wir denken uns nun, daß eine ebene Röntgenwelle auf das eindimensionale Gitter fällt. Die mittlere Intensität der Interferenzstrahlung ist dann in einem Punkte P, dessen Abstand vom Gitter im Verhältnis zu dessen Länge groß ist

$$I = |\Phi|^2 \sum_{ll'} e^{i(l-l')\varkappa a(\alpha-\alpha_0)} \overline{K_{ll'}}. \tag{6}$$

α_0 und α sind die Kosinusse der Winkel, welche die einfallende Welle bzw. die Richtung vom Gitter nach dem Punkte P mit der x-Achse bilden. Φ ist der Streuungsfaktor eines einzelnen Atoms und $\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda}$, wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Ferner ist

$$K_{ll'} = e^{i\varkappa(\alpha-\alpha_0)(u_l-u_{l'})}.$$

Bei $l > l'$ ist $u_l - u_{l'} = \xi_l + \xi_{l-1} + \ldots + \xi_{l'+1}$ folglich

$$\overline{K_{ll'}} = \prod_{l'+1}^{l} c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\varkappa(\alpha-\alpha_0)\xi_l - \frac{U_l}{kT}} d\xi_l.$$

Mit Anwendung der oben angegebenen Entwicklung von $e^{-\frac{U_l}{kT}}$ findet man

$$I = |\Phi|^2 \sum_{ll'} e^{i(l-l')\varkappa a_T(\alpha-\alpha_0) - |l-l'|\varepsilon'}, \tag{7}$$

wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon\left\{1 + kT\left[\frac{B^2}{A^3}(4-2\varepsilon) - \frac{C}{A^2}(3-\varepsilon)\right]\right\}, \tag{7'}$$

$$a_T = a(1 + \beta T - \tfrac{3}{2}\varepsilon\beta T) \tag{7''}$$

und in den letzten Formeln

$$\varepsilon = \frac{kT}{2A}\varkappa^2(\alpha-\alpha_0)^2. \tag{7'''}$$

Für $B = C = 0$, d. h. bei Vernachlässigung der Wärmeausdehnung und verwandte Phänomene, wäre $a_T = a$, $\varepsilon' = \varepsilon$. Diese Annahme führt auf eine von Schrödinger[1]) in anderer Weise abgeleitete Formel für das eindimensionale Gitter.

1) E. Schrödinger, a. a. O.

Wir können hier auf die Ausführung der Summation im Ausdruck für J verzichten, und die Diskussion direkt an die Formel (7) anknüpfen.

Die Lagen der Interferenzmaxima werden offenbar aus der Gleichung $x\,a_T(\alpha - \alpha_0) = 2n\pi$ bestimmt (n ganze Zahl) und sind mit a_T von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit wäre ja eigentlich trivial, wenn sie nur darin bestände, daß die Wärmeausdehnung zu berücksichtigen wäre, d. h. wenn $a_T = a(1 + \beta T)$ wäre. Im Ausdruck für a_T kommt aber noch das Glied $-\frac{1}{2}\varepsilon\beta T a$ hinzu, welches mit ε von der Lage des Interferenzmaximums abhängt. Man könnte meinen, daß entsprechende Glieder in der Theorie des dreidimensionalen Gitters Abweichungen vom Braggschen Gesetz hervorrufen würden, aus § 3 und § 4 folgt aber, daß die genannten Glieder nur eine schwache Streustrahlung geben.

Der Faktor $e^{-|l-l'|\varepsilon'}$ in (7) stellt die Verkleinerung der Interferenzfähigkeit zweier Atome infolge der Wärmebewegung dar. Die Formel (7) zeigt, daß ε' Glieder zweiten (und dritten) Grades von T enthält. Entsprechendes muß auch beim dreidimensionalen Gitter zutreffen.

Upsala, im März 1927.

(Eingegangen am 11. März 1927)

2. *Über Hysteresiswärme und magnetische Energie in ferromagnetischen Körpern;* von *Udo Adelsberger*

(Hierzu Tafel II)

1. Ziel und Einteilung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die magnetische Energie eines Stahlstabes für jeden Punkt, der in der Magnetisierungsebene zugänglich ist, sowie die Hysteresiswärme, die einer beliebigen Feldänderung entspricht, zu messen. Hierbei ergab sich nebenher als Resultat eine wesentlich genauere experimentelle Bestätigung des Warburgschen Gesetzes, als das bisher der Fall war.

In einem Eisenstab, der beliebig wechselnden magnetisierenden Kräften ausgesetzt ist, wird erfahrungsgemäß Wärme entwickelt, die — abgesehen von der Jouleschen Wärme der Wirbelströme — von der Hysteresiswärme herrührt. Die Magnetisierung des Stabes als Funktion der Feldstärke für einen geschlossenen stetigen Zyklus aufgetragen, ergibt in der Magnetisierungsebene das bekannte Bild der Hysteresisschleife. Ist der Magnetisierungsweg nicht geschlossen, so muß die Differenz aus aufgewendeter Arbeit und Wärme ein Äquivalent finden, als welches nur die Energievermehrung des Körpers in Betracht kommt, da keine anderen feststellbaren Wirkungen auftreten.

Die magnetische Energie U für die Volumeneinheit eines ferromagnetischen Körpers ist nach der Maxwellschen Theorie in einem Raume, in dem keine elektrischen Kräfte wirksam sind,

$$U = \int_0^M H\,dM + \frac{H^2}{8\pi} - Q,$$

wenn die Energie im 0-Punkt der Magnetisierungsebene (H, $B = 0$) willkürlich $= 0$ gesetzt wird und das Flächenintegral ebenso wie die entwickelte Hysteresiswärme Q vom 0-Punkt aus gerechnet werden. Einem späteren Abschnitt soll es vor-

behalten sein, diese Formel aus den Maxwellschen Gleichungen abzuleiten und zugleich die Richtigkeit der Behauptung zu zeigen, daß der gesamte bei meinen Messungen erhaltene Effekt von der Hysteresiswärme und nicht etwa ein Teil von Wirbelströmen im Eisenkörper herrührt.

Hiernach erhält man also die Energievermehrung, wenn es gelingt, Fläche und Wärmeeffekt für kleine Feldänderungen zu messen. Es darf also nicht, wie bei bisherigen Messungen, die äußere magnetisierende Kraft periodisch zwischen einem Maximal- und Minimalwert schwanken; man muß vielmehr kleine schrittweise Feldänderungen vornehmen.

Also ist das Prinzip der Messung folgendes. Der Stahlstab wird entmagnetisiert, hierauf einem schrittweise wachsenden bekannten longitudinalen Felde unterworfen und die zu jedem Schritt gehörige Wärmeentwicklung gemessen. Da die Fläche $\int H\,dM + \frac{H^2}{8\pi}$ aus der Magnetisierungskurve zu entnehmen ist, erhält man für den Endpunkt eines jeden Schrittes die magnetische Energie, die der Körper an dieser Stelle besitzt. Hat man die Sättigung der Magnetisierung in einer Richtung nahezu erreicht, so verläßt man die Neukurve und beginnt ein schrittweises Durchlaufen der Hysteresiskurve nach abnehmenden und schließlich negativen Feldwerten hin, wodurch für diesen Hysteresisast in derselben Weise die Energie ermittelt wird. Wählt man für die Messung noch beliebige andere Magnetisierungswege, wie etwa kleinere Hysteresisschleifen u. a., so erhält man bei genügender Anzahl der beobachteten Punkte eine Vorstellung von dem gesamten Wertevorrat, deren die magnetische Energie unseres Stahlstückes fähig ist, und seiner Verteilung, oder mit anderen Worten: wir erhalten bei geeigneter Darstellung ein anschauliches Bild von der Energiefläche, die U als eindeutige Funktion in jedem Punkt der HM-Ebene darstellt.

Summiert man endlich die bei einem beliebigen geschlossenen Zyklus gefundenen Einzelwerte der Wärme und vergleicht sie mit der in der HM-Ebene umlaufenen Fläche, so soll sich nach dem Warburgschen Gesetz Übereinstimmung ergeben; also geben uns solche Messungen wie die beschriebenen die Möglichkeit, dies Gesetz experimentell nachzuprüfen; diese Probe ist in der Tat jedesmal durchgeführt worden und das Ergebnis im folgenden mitgeteilt.

2. Die Aufnahme der Hysteresisschleifen

Die Messungen sollten an zylindrischen Stahlstäben erfolgen. Um einen genügend großen Wärmeeffekt sicherzustellen, war es nötig, sehr hartes Material zu wählen, und so lieferte Krupp-Essen zwei Stäbe, aus einer Art Koerzit und aus Wolframmagnetstahl, die eine Koerzitivkraft von 166 bzw. 61,3 Gauss hatten. Sie waren 15 cm lang und 1,5 cm dick. Ein solches Dimensionsverhältnis war nötig, weil die Stäbe bei erträglicher Größe der ganzen Anordnung genügende Wärmekapazität besitzen mußten, damit nicht die winzigen durch Hysteresis entwickelten Wärmemengen durch Aus- oder Einstrahlung zu sehr gefälscht wurden.[1]) Jeder der Stäbe hatte (zur Aufnahme der Thermoelemente) vier zylindrische Bohrungen von $1^1/_2$ mm Durchmesser, die von der einen Grundfläche aus 5 cm tief eindrangen. Das Volumen (26,16 ccm) wurde aus den geometrischen Dimensionen berechnet.

Die Aufnahme der Hysteresiskurve mit dem gewöhnlichen Magnetometer war nicht möglich, weil das Erdfeld infolge ungünstiger Lage des Instituts mitten in der Stadt starke Störungen zeigte. Diese betrugen bis zu 20 Skalenteilen, so daß an die Beobachtung einer Ablenkung nicht zu denken war. Unter diesen Umständen bewährte sich ein im hiesigen Institut konstruiertes störungsfreies Torsionsmagnetometer nach Kohlrausch und Holborn[2]) auf das Beste. Das Störungsfeld war homogen genug, um bei einem Abstand der astatischen Nadeln von etwas über 1 m nur noch unmerkliche Schwankungen hervorzurufen. Zur Aufhängung des Systems wurde ein ausgeglühter Platin-Iridiumdraht von 0,15 mm Stärke gewählt, der ihm eine Richtkraft vom $1^1/_2$fachen des gewöhnlichen Magnetometers erteilte.

Die Justierung erfolgte im magnetischen Meridian, die ablenkende Kraft wirkte aus der ersten Hauptlage auf die obere Nadel. Die Magnetisierungsspule, die unverändert auch zu den Wärmemessungen benutzt wurde, trug auf 33 cm Länge

---

1) Denn man muß berücksichtigen, daß noch eine Temperaturzunahme von 10^{-5} Grad sicher feststellbar sein mußte, innerhalb einer Magnetisierungsspule, in der die erzeugte Leistung bis über 1 Kilowatt betrug.

2) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Ann. d. Phys. **10.** S. 287. 1903; vgl. auch E. Gumlich, Leitfaden der magnetischen Messungen, S. 47.

8 Lagen zu je 260 Windungen aus Kupferdraht von 0,8 qmm Querschnitt. Im mittleren Teil jeder Lage wurden die Windungen gezählt und so die Spulenkonstante ermittelt, die den Zusammenhang zwischen Strom und äußerer Feldstärke für den Fall der als unendlich lang gedachten Spule festlegt:

$$H_0 = 0{,}4\pi ni = 79{,}6\, i,$$

worin $n = 63{,}40$ die Anzahl Windungen pro Zentimeter bedeuten, und H_0 in Gauss, i in Amp. zu rechnen sind. Wegen der entmagnetisierenden Wirkung der Spulenendflächen kommt ein Korrektionsfaktor hinzu. Die Spule habe die Länge l und den laufenden Radius r; nenne ich λ die Länge des Stahlstabes, so kann man so rechnen, als ob auf den Endflächen q die magnetischen Mengen $m = \pm n i q$ sich befänden, und dann ergibt sich nach dem Coulombschen Gesetz (x Abstand in Achsenrichtung vom Spulenmittelpunkt):

$$H_0 = 0{,}4\pi ni - \frac{niq}{10}\left[\frac{1}{\left(\frac{l}{2}+x\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{l}{2}-x\right)^2}\right].$$

Dieser Ausdruck muß über die Länge des Stahlkörpers, sowie über den Windungsradius der Spule gemittelt werden. Die erste Mitteilung ergibt:

$$H_0 = 0{,}4\pi ni\left[1 - \frac{2r^2}{l^2 - \lambda^2}\right]$$

und die zweite:

$$H_0 = 0{,}4\pi ni\left[1 - \frac{2}{3}\cdot\frac{r_1^2 + r_1 r_2 r_2^2}{l^2 - \lambda^2}\right],$$

wo $r_1 = 2{,}6$ und $r_2 = 3{,}5$ den inneren bzw. äußeren Radius der Spule bedeuten. Rechnen wir mit den oben angegebenen Zahlen den Wert aus, so wird:

$$H_0 = 79{,}6\, i\,[1 - 0{,}022] = 77{,}9\, i.$$

Um die störende Wärmewirkung der Magnetisierungsspule abzuschwächen, wurde der Draht direkt auf ein doppeltes Messingrohr gewickelt, das durch fließendes Wasser gekühlt wurde. Aus diesem Grunde und wegen der weiteren Wärmeisolationen, die den Stahlstab umgaben, mußte der innere Durchmesser des Wicklungsraumes 5 cm betragen. Dann konnte natürlich bei einer Länge der Stäbe von 15 cm nicht auf streng

homogene Magnetisierung gerechnet werden. Das war aber auch gar nicht nötig, denn die von einer solchen Inhomogenität herrührenden Fehler konnten keine ins Gewicht fallenden Versuchsfehler der Wärmemessungen verursachen.

Die Kompensation der Wirkung des Magnetisierungsstromes wurde durch eine entgegengesetzt angebrachte Flachspule von 6 Windungen auf 11,44 cm Radius erreicht. Da die Flachspule in ihrer geometrischen Gestalt von der der Magnetisierungsspule abweicht, ergab sich in abgelenkter Lage ein Fehler in der Kompensation von höchstens 0,35 Proz., der unberücksichtigt bleiben durfte. Die Anordnung wurde in dieser Form benutzt, um mit derselben Spule als Tangentenbussole bequem eichen zu können, da ihr axiales Feld genau bekannt ist. Die Eichung erfolgte vor und nach jeder Messung durch einen bekannten Strom, der die Flachspule allein in gemessener Entfernung von der oberen Magnetometernadel durchfloß. Gerechnet wurde, wie es in Gumlich (S. 49) angegeben ist, und man erhielt also als Apparatkonstante C das Verhältnis aus Direktionskraft des Drahtes zum magnetischen Moment der oberen Nadel. Das Produkt einer zweiten Konstanten k in den auf Bogen reduzierten Ausschlag war ohne weiteres die zu messende Magnetisierung des Stahlstabes für die Volumeneinheit. Die zugehörige Feldstärke ergab sich in bekannter Weise aus der Formel:

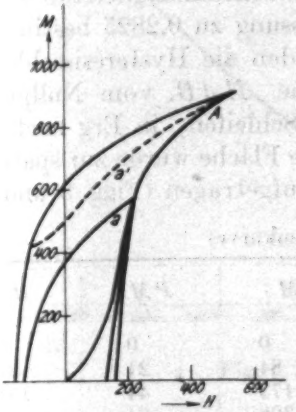
$$H = H_0 - PM \ ,$$

wo H die wahre, H_0 die äußere Feldstärke und P den Entmagnetisierungsfaktor bedeutet. P hatte den Wert 0,255.

Die Magnetisierung als Funktion der Feldstärke ist im folgenden für beide Stahlstäbe in Tabellenform mitgeteilt, und zwar für alle geschlossenen Schleifen, die bei den Messungen durchlaufen wurden. Es sind dies je eine große und eine kleine Hysteresisschleife (A, a; B, b; vgl. Figg. 1 und 2), sowie beim Koerzitstab eine Schleife a', die sich dadurch ergab, daß man den magnetisierenden Strom zweimal hintereinander in derselben Richtung bis zum Maximum ein- und ausschaltete. Da der Stahl sehr hart und der Entmagnetisierungsfaktor verhältnismäßig groß war, konnte auch ein äußeres Feld von 700 Gauss noch nicht ganz Sättigung hervorrufen. Zunächst wurden die Neukurve und die Hysteresiskurven für den Koerzit-

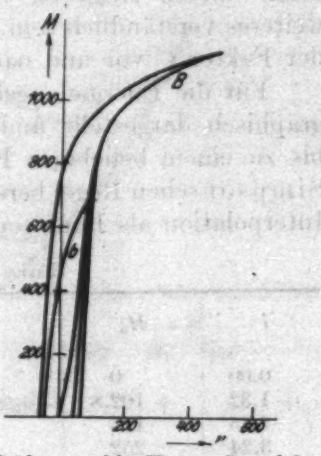
stab aufgenommen: A, a und a'. Es war für alle magnetometrischen Messungen:

der Skalenabstand $2A = 1786$ mm;
der Abstand der Eichspule $a_1 = 743$ mm;[1])
der Abstand des Stahlstabes $a = 1031$ mm.



Koerzit. Kurve A und a, a'

Fig. 1



Wolframstahl. Kurve B und b

Fig. 2

Es ergibt sich für C nach Gumlich für einen Eichstrom $i = 5{,}00$ Amp. und einen Ausschlag $e = 36{,}2$ Doppelmillimeter:

$$C = \frac{2r^2\pi n i}{10(a_1^2 + r^2)^{3/2}} \cdot \frac{1 - \dfrac{\frac{3}{4}l^2}{a_1^2 + \frac{l^2}{4}} + \psi}{\dfrac{e}{2A}\left(1 - \dfrac{5}{6}\left(\dfrac{e}{2A}\right)^2\right)} = 2{,}88 \cdot 10^{-1},$$

$$M = \frac{C \cdot a^3}{2V\left(1 + \dfrac{\frac{1}{2}L^2 - \frac{1}{4}l^2}{a^2} + \psi\right)} \cdot \frac{e}{2A}\left(1 - \frac{5}{6}\left(\frac{e}{2A}\right)^2\right) = 3{,}66e \text{ für Koerzit.}$$

Hierin sind: r, n Radius und Windungszahl der Flachspule, l Länge der Magnetometernadel (= 6 cm), L, V Länge und Volumen des Stahlstabes.

1) Dieser Abstand wurde so gewählt, weil dann die Korrektion ψ wegen der Beeinflussung der Astasierungsnadel Null wird.

Der Reduktionsfaktor $1 - \frac{5}{6}\left(\frac{e}{2A}\right)^2$ wurde für den Koerzitstab nicht berücksichtigt, da hierdurch nur für die oberste Spitze der Hysteresiskurve ein Fehler über 1 Proz. entstand. Selbstverständlich wurden die Hysteresiskurven nach beiden Seiten gemessen, so daß alle einseitigen Fehler fortfielen. Nach diesen Angaben werden die folgenden Tabellen ohne weiteres verständlich sein. (Für den Wolframmagnetstab wurde der Faktor C vor und nach der Messung zu 0,2825 bestimmt.)

Für die Energieberechnung wurden die Hysteresisschleifen graphisch dargestellt und die Fläche $H\,dB$, vom Nullpunkt bis zu einem beliebigen Punkt der Schleifen, in Erg nach der Simpsonschen Regel berechnet. Die Fläche wurde zur späteren Interpolation als Funktion von M aufgetragen (Figg. 3 und 4).

Kurve A (mit Neukurve)

i	H_0	e	M	PM	H
0,00	0	0	0	0	0
+ 1,32	+ 102,8	+ 23	+ 84	+ 21	81,8
2,25	175	47,5	173	44	131
3,24	252	90	328	84	168
4,75	370	156	571	146	224
+ 9,85	766	+ 248	911	232	+ 534
4,51	351	203	747	190	161
3,11	242	186	684	174	68
0,00	0	115	422	108	— 108
— 2,09	— 163	+ 3,5	13	3	166
3,19	248	— 74	— 273	— 69	— 179
4,65	362	150	551	140	222
6,63	516	207	760	194	322
9,85	766	248	911	232	534
		Kurve a			
4,75	370	156	571	146	224
3,20	249	138	504	128	121
+ 1,32	102,8	104	380	97	5,8
0,00	0	72	263	67	— 67
— 1,32	102,8	+ 21	77	20	— 122,8
2,25	175	— 31	— 113	— 29	— 146
3,22	251	92	336	86	— 165
4,75	370	156	571	146	— 224
		Kurve a′			
0,00	0	+ 113,7	+ 416	+ 106	— 106
+ 3,35	261	166	610	155	+ 106
5,09	396	193	710	181	215
6,78	528	215	788	201	327
10,00	779	247	907	231	548
3,24	252	186	681	174	78
0,00	0	113,7	416	106	— 106

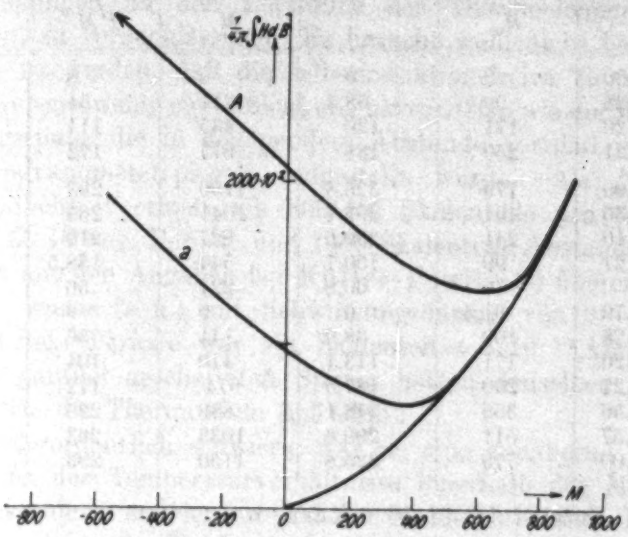


Fig. 3. Koerzit (Fläche)

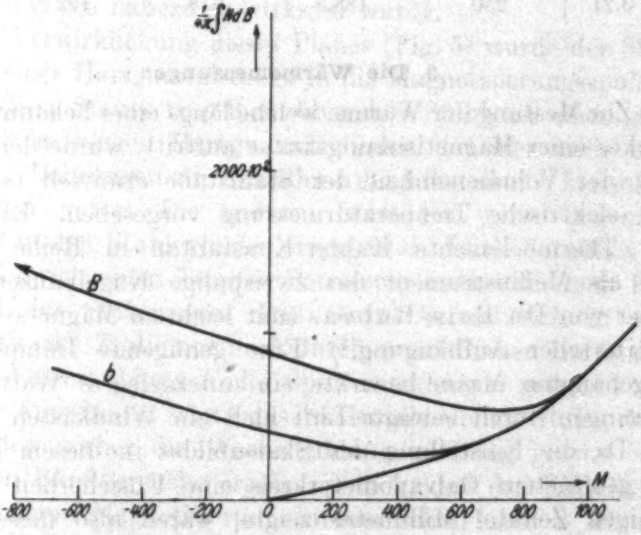


Fig. 4. Wolframstahl

Kurve B (mit Neukurve)

i	H_0	e	M	PM	H
0,00	0	0	0	0	0
+ 1,28	99,6	+ 58,3	+ 211	+ 54	+ 45,6
2,20	171	120	435	111	60
3,21	250	188	677	172	78
10,00	779	325,8	1150	293	486
6,30	491	293,1	1041	265	226
3,10	241	230,6	827	210	21
1,27	99	150,7	544	138,5	— 39,6
0	0	60,8	221	56	— 56
— 0,79	— 61,5	0	0	0	— 61,5
1,28	100	38,9	— 141	— 36	64
2,20	171	113,1	410	104	67
3,21	250	187,0	674	172	78
4,56	355	248,1	889	226	129
6,57	511	290,6	1033	263	248
10,00	779	325,8	1150	293	486

Kurve b.

+ 3,21	+ 250	+ 188,3	+ 678	+ 172	+ 78
1,28	100	117,9	427	108,6	— 8,6
0	0	42,1	153	39,0	— 39,0
— 0,60	— 46,7	0	0	0	46,7
1,28	100	— 50,4	— 183	— 46,7	— 53,3
2,20	171	120,4	436	111,4	59,6
3,21	250	188,3	678	172	78

3. Die Wärmemessungen

Zur Messung der Wärme, welche längs eines bekannten Wegstückes einer Magnetisierungskurve auftritt, wurde der Wasserwert der Volumeneinheit der Stahlstäbe ermittelt (s. u.) und eine elektrische Temperaturmessung vorgesehen. Es wurden vier Thermoelemente Kupfer-Konstantan in Reihe benutzt, und als Meßinstrument das zweispulige Kugelpanzergalvanometer von Du Bois-Rubens (mit leichtem Magnetsystem) in Juliusscher Aufhängung.[1]) Eine genügende Dämpfung der aufgehängten Masse bewirkte ein untergelegter Wattebausch; Störungen durch bewegte Luft hielt ein Windkasten ab.

Da die Einstellung des Skalenbildes in diesem Zustande bei geöffnetem Galvanometerkreis eine Unsicherheit von nur wenigen Zehntel Millimeter zeigte, waren also diese mechanischen und erdmagnetischen Schwankungen völlig gegen die

1) W. H. Julius, Wied. Ann. 56, S. 151. 1893.

später zu beschreibenden thermischen, die von den Temperaturschwankungen an den Lötstellen der Thermoelemente herrührten, zu vernachlässigen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß die selbstinduktionsfreien Regelwiderstände ebensowenig eine Ablenkung hervorriefen wie die Magnetisierungsspule, die in genügendem Abstande vertikal in Höhe des Galvanometerspiegels aufgestellt wurde. Als Normalempfindlichkeit erhielt ich $800 \cdot 10^6$ Skalenteile pro Ampere. (Für $1\,\Omega$, 10 Sek. Periode und 1000 Skalenteile Abstand.) Dies stimmt mit den Angaben bei Müller-Pouillet[1]) überein. Gemessen wurde (s. u.) mit Schwingungsdauern von 9—12 Sek. Bei 11 Sek. Periode war ein Skalenteil $= 3 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die beiden parallel geschalteten Spulen hatten denselben Widerstand wie die Thermosäule (2,5 Ohm).

Außerordentlich schwierig war es, eine annähernd gleiche Konstanz der Temperaturverhältnisse innerhalb der Magnetisierungsspule zu erzielen, wo sich der Stahlstab befand. Hierfür war vor allem die Überlegung maßgebend, daß man auch die Lötstellen konstanter Temperatur, die nicht der Wirkung der Hysteresiswärme ausgesetzt waren, geschützt, und derart anbringen mußte, daß jede störende Temperaturschwankung sämtliche Lötstellen des Thermoelements gleichzeitig erreichte und auf diese Weise nahezu unwirksam wurde.

Zur Verwirklichung dieses Planes (Fig. 5) wurde der Stahlstab an einer Hartgummistange in die Magnetisierungsspule gehängt. Diese Stange trug 3 cm über dem Stahlstab einen gleich dicken, 3 cm langen Hartgummizylinder, der vier nach unten gerichtete Bohrungen zur Aufnahme der Lötstellen L konstanter Temperatur hatte. Die anderen Lötste len waren gegenüber 5 cm tief in den Stahlzylinder eingebettet, durch Schellack isoliert und durch einen Tropfen Petroleum in thermischem Kontakt mit der Stahlmasse. Das Ganze befand sich in einer Thermosflasche T, die nur noch durch einen dünnen Luftmantel von der Wasserkühlung K der Spulenwicklung S getrennt war. In dieser Anordnung zeigte das Skalenbild völlige Ruhe, wenn 12 Stunden vorher die Wasserkühlung in Gang gesetzt war. Die ersten Blindversuche ergaben jedoch, daß das Einschalten eines mittleren Magnetisierungsstromes schon nach 2 Minuten einen so außerordentlich starken Temperaturgang hervorrief,

1) Müller-Pouillet, IV, 2, S. 398.

daß an ein Messen nicht zu denken war. Es mußte daher dafür gesorgt werden, daß die störende Wärme gleichmäßiger zum Stahl- und Hartgummizylinder geleitet wurde.

Dies bewirkte ein über beide Zylinder mit nur wenig Spielraum gestülptes Kupferrohr (vgl. Fig. 5), das auch noch oben und unten mit Kupferböden verschlossen war und sehr gleichmäßige Temperaturverhältnisse zur Folge hatte. Durch zwei dünne Seidenbänder wurde das Kupferrohr in der Thermosflasche zentrisch gehalten und so zwischen beiden noch ein weiterer schützender Luftmantel geschaffen. Unter diesen Umständen zeigte sich erst 5 Minuten nach Einschalten eines mittleren Stromes (5 Amp.) ein Gang (Nullpunktsverlagerung) von 30 Skalenteilen in der Minute, welcher, da die Gesamtdauer der Messungen selten 5 Minuten erreichte, nur in wenigen Fällen berücksichtigt zu werden brauchte.

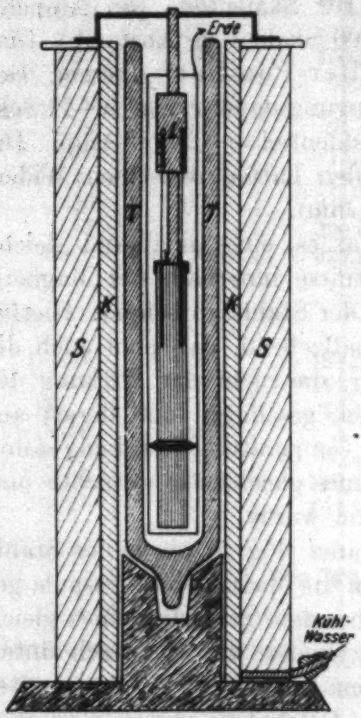


Fig. 5. Meßanordnung

Nun wurde noch eine Störung beim Einschalten beobachtet, welche sich nicht änderte, wenn im Starkstrom- oder Galvanometerkreis der Widerstand variiert wurde und auch in weiten Grenzen von der angelegten Spannung unabhängig war. Die hervorgerufene Ablenkung betrug 50 Skalenteile, auch bei 10000 Ohm im Galvanometerkreis, konnte also nicht von Thermokräften herrühren und ebensowenig eine magnetische Einwirkung auf das Nadelsystem sein, weil sie ja von der Stärke des Magnetisierungsstromes unabhängig war. Es wurden zuerst Kriechströme von den Starkstromleitungen her angenommen; daher wurde der gesamte Galvanometerkreis auf Porzellan gestellt, was aber nur eine wesentliche Verminderung der Empfindlichkeit des Kreises gegen Berührung zur Folge hatte. Eine weitere Beobachtung zeigte nun, daß die genannte Ablenkung

nach etwa einer Minute abgeklungen war; und alle diese Gründe machten die Annahme einer elektrostatischen Einwirkung der Magnetisierungsspule auf die hineingehängten Thermoelemente und damit auf den Galvanometerkreis wahrscheinlich. Es wurden daher der Kupferzylinder und die Aufhängung des Galvanometers geerdet und dadurch der Fehler restlos beseitigt.

Wie zu erwarten war, zeigten sich auch störende Induktionserscheinungen im Galvanometerkreis bei Änderung des Magnetisierungsstromes, trotzdem alle Leitungen, sowie auch die Thermoelemente selbst gut verdrillt waren. Also wurde noch eine Kompensationsspule von drei Windungen in einigem Abstand von der Magnetisierungsspule so eingestellt, daß bei kleinen Feldänderungen kein sichtbarer Induktionsstoß auftrat (vgl.

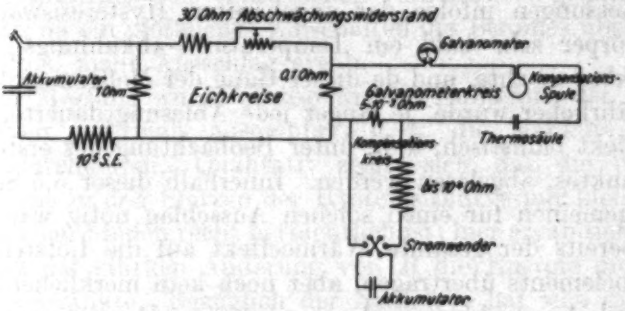


Fig. 6. Schaltschema

die Schaltung Fig. 6). Hier ist auch noch ein Eichkreis zu sehen, der die sehr kleine, unten beschriebene Eichspannung lieferte.

Außerdem mußte eine Kompensationsvorrichtung geschaffen werden, die es gestattete, jeden konstanten Ausschlag rückgängig zu machen oder den Ruhepunkt des Galvanometers an beliebige Stellen der Skala zu verlegen; erstens, weil die Skalenlänge sonst nicht ausgereicht hätte, um einen ganzen Zyklus ununterbrochen zu messen, und zweitens, weil auch die Galvanometerempfindlichkeit ein wenig über den Skalenbereich variierte. Zu diesem Zwecke wurde ein etwa 2 cm langes Stück der Galvanometerleitung freigelegt und hieran unter Zwischenschaltung eines Kommutators und eines Widerstandskastens ein Akkumulator angeschaltet, so daß leicht durch diese Kompensationsvorrichtung jede gewünschte Zusatzspannung an das Galvanometer gelegt werden konnte.

Die Messungen gingen nun so vor sich: Der schrittweise veränderte Magnetisierungsstrom wurde an einem Präzisionsvoltmeter abgelesen, das zu einem Normalohm parallel lag; der zugehörige Wärmeeffekt mit Fernrohr und Skala beobachtet. Die Kompensationsvorrichtung wurde benutzt, wenn sich das Galvanometer infolge der einseitig sich häufenden Ausschläge vom eigentlichen Meßbereich auf der Skala, für den die Empfindlichkeit bestimmt worden war, entfernte.

Um die Empfindlichkeit, d. h. den „Ergwert", eines Skalenteiles zu bestimmen, wurde folgende Überlegung angestellt. Das Galvanometer war mit 5,5 Sek. Halbschwingungszeit nahe aperiodisch, d. h. der Unterschied zwischen erstem Umkehrpunkt und endgültigem Ausschlag sehr gering (maximal 16 Proz.). Da baldige Störung durch die Spulenwärme drohte und sich bei den Messungen infolge der angehäuften Hysteresiswärme im Stahlkörper sehr bald ein Temperatur- (-abkühlungs-) Gang[1]) bemerkbar machte, und da dieser Gang der Meßgenauigkeit um so gefährlicher wurde, je länger jede Ablesung dauerte, mußte der Effekt ballistisch, d. h. unter Beobachtung des ersten Umkehrpunktes, abgelesen werden. Innerhalb dieser 5,5 Sek., die im allgemeinen für einen solchen Ausschlag nötig waren, war auch bereits der gesamte Wärmeeffekt auf die Lötstellen des Thermoelements übertragen, aber noch kein merklicher Bruchteil durch Ausstrahlung verloren gegangen. Denn wenn man die Wärmeleitung sogar noch zunächst beiseite läßt und nach dem Newtonschen Gesetz annimmt, daß die Temperaturzunahme der Lötstellen vom Augenblick an, wo die Hysteresiswärme entwickelt wurde, proportional der herrschenden Temperaturdifferenz zwischen Stahlstab und Lötstellen ist, so wird also sicher schon in den ersten Sekunden (vgl. etwas weiter unten) die Hauptwärmemenge sehr energisch auf das Thermoelement übertragen, und auch damit die Methode der ballistischen Messung gerechtfertigt. Aus Beobachtungen mit verschiedenen Perioden des Instruments ergab sich nämlich, daß die gesamte Wärme jedenfalls nicht vor 3 Sek. übertragen wurde, aber auch, daß der Bruchteil, der nach 5 Sek. noch übergeht, schon verschwindend gering ist. Nun muß natürlich eine Eichung die Meßverhältnisse möglichst getreu kopieren; jede Temperatur-

1) Nach einem rasch durchlaufenen Zyklus betrug der Gang 13 Skalenteile in der Minute.

erhöhung entspricht ja einer bestimmten elektromotorischen Kraft des geeichten Thermoelements; wir haben also nur eine Eichspannung von bekannter Größe zeitlich in ähnlichem Maße im Galvanometerkreis entstehen zu lassen, wie die Wärmezufuhr an die Lötstellen vom Stahlklotz aus erfolgt. Man kann das durch folgende Schaltung verwirklichen:

In den Galvanometerkreis kommt ein Normalwiderstand von $^1/_{10}$ Ohm, an den über einen Ausschalter und zwei Stufenkreise (vgl. Eichkreise Fig. 6) ein geeichter Akkumulator gelegt wird. Würden wir jetzt den Strom schließen, so würde er sofort mit voller Stärke wirken und der Ausschlag zu groß ausfallen; daher muß zunächst ein Abschwächungswiderstand vorliegen, der nach 2—3 Sek. allmählich ausgeschaltet wird. Dadurch hat man sich sicherlich den tatsächlichen Verhältnissen genau genug angepaßt, da ein plötzliches Einschalten des Stromes überhaupt nur 5 Proz. mehr Ausschlag ergab.

Jede Messung wurde ebenso wie die Aufnahme der Hysteresiskurven mehrmals ausgeführt, d. h. die Meßkurven des öfteren durchlaufen. Qualitativ zeigte sich, daß die Wärmeentwicklung in den Spitzen der Hysteresiskurve nur klein, aber an den steilen Stellen recht beträchtlich ist; hier ergab sich noch, daß trotz der starken Änderung von B die Energie nicht erheblich schwankte. Bezüglich der Neukurve hat sich die Vermutung annähernd bestätigt gefunden, daß sie die halbe Wärmeentwicklung eines halben Magnetisierungszyklus ergibt. Über die Messungsergebnisse vgl. am Schluß Abschnitt 6.

4. Das Warburgsche Gesetz

Zunächst wurden die Messungen so ausgewertet, daß die Wärme Q für einen geschlossenen Zyklus summiert und mit der in der HM-Ebene umlaufenen Fläche verglichen wurde. Nach dem Gesetz, das von Hrn. E. Warburg[1]) gefunden und nach ihm benannt wurde, soll gelten:

$$Q = \oint H\,dM\,.$$

Denn es ist die Hysteresiswärme die einzige auftretende Energieform (Diskussion der Wirbelstromwärme vgl. unten) und muß also der aufgewendeten Magnetisierungsarbeit gleich sein.

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 13. S. 464. 1881.

Die bei irgendeiner Feldänderung hervorgerufene Wärmemenge kann positiv und negativ sein; so habe ich auch in der Tat an gewissen Stellen der Hysteresisschleifen eine Wärmeabsorption beobachtet und gemessen. An dieser Stelle sei daher eine kritische Bemerkung über eine Arbeit der Herren Jaeger und Meissner[1]) gestattet, welche unter den Vorsaussetzungen, daß erstens die entwickelte Wärmemenge Q stets positiv ist, und daß zweitens dU für positives B und gleichzeitig wachsendes H und B größer Null ist, den aufsteigenden Teil eines unsymmetrischen Zyklus (Kurve a', Fig. 1 und Fig. 6a Punkt P) für $H =$ Null betrachten, und hier ($H\,dB = 0$) aus der Beziehung:

$$0 = dU + Q$$

einen Widerspruch ableiten, da die rechte Seite größer Null wäre und sich daher diese Gleichung nicht befriedigen ließe. Sie schließen daraus, daß die zugrunde liegenden Sätze, also das Induktionsgesetz oder der Poyntingsche Strahlungssatz nicht allgemein anwendbar wären. Demgegenüber ist hervorzuheben, daß erstens negative Wärme möglich ist, womit die erste Voraussetzung hinfällig ist, und daß ferner zweitens auf der unsymmetrischen Kurve in der Tat dicht bei $H = 0$ ein Minimum M der Energie liegt, so daß für $H = 0$ dU nur sehr klein ist und sich daher die Gleichung schon durch sehr kleine negative Werte von Q befriedigen ließe. Daher war es leider nicht möglich, hier durch das Experiment die negative Wärme festzustellen; die Messungsergebnisse des Zyklus a' (Abschnitt 6) zeigen, wie klein hier die überhaupt eintretenden Effekte sind.

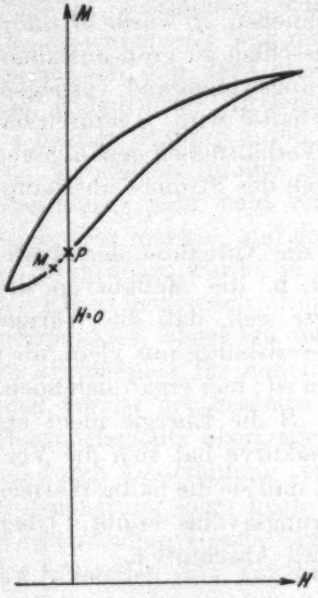


Fig. 6a
Der unsymmetrische Zyklus a'

Die bei einer Induktionsänderung entstehende Hysteresiswärme wird gefälscht durch die von Induktionsströmen im

1) W. Jaeger und W. Meissner, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 2. 1926.

Eisenkörper selbst entwickelte Joulesche Wärme. Diese Wirbelströme sind nun sehr abhängig von der zeitlichen Dauer der Feldänderungen. Bei den hier beschriebenen Messungen wurde die Änderung des Magnetisierungsstromes durch entsprechendes Verstellen der Kontakte auf den Ruhstratschiebewiderständen bewirkt. Die hierzu nötige Zeit betrug etwa eine halbe Sekunde. Da nun der Radius des Stabes $R = 0{,}75$ cm und die Leitfähigkeit im absoluten Maße für Stahl $k = 2 \cdot 10^{-5}$ (nach Hrn. Kohlrausch) betragen, und die mittlere Änderung der Induktion:

$$\Delta B = \Delta H + 4\pi \Delta M \sim 4\pi \Delta M \sim 4\pi \cdot 250$$

für einen Meßschritt ist, konnte die Größe der pro Volumeneinheit hierbei entwickelten Wärmemenge abgeschätzt werden.

Die zweite Maxwellsche Gleichung lautet in der Integralform:

$$\oint \mathfrak{E}_s \, ds = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \cdot \mathfrak{f}.$$

Hieraus berechnet sich die elektromotorische Kraft der Wirbelströme für einen Stromfaden vom Radius r innerhalb des Stahlzylinders:

$$-\mathfrak{E} \cdot 2\pi r = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \cdot r^2 \pi, \qquad \mathfrak{E} = -\frac{r}{2} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}.$$

Ich bilde $\iint \lambda \mathfrak{E}^2 \, dt \, d\tau$ und integriere über den Stahlkörper, womit sich die in der Raumeinheit entwickelte Gesamtwärme ergibt (V = Volumen):

$$\frac{Q}{V} = \frac{\lambda R^2}{8} \int \left(\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \right)^2 dt.$$

Setze ich lineares Anwachsen der Induktion voraus, so ist $\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = \frac{\Delta \mathfrak{B}}{\Delta t}$ für eine Änderung $\Delta \mathfrak{B}$ in der Zeit Δt; Δt zähle ich von der Zeit 0 an und kann dafür also t (Dauer des Anwachsens) setzen. Da ich über denselben Zeitraum integriere, erhalte ich:

$$\frac{Q}{V} = \frac{\lambda R^2}{8} \cdot \frac{(\Delta \mathfrak{B})^2}{t}.$$

Jetzt können die oben gemachten Angaben hier eingesetzt werden. Wir finden dann einen Effekt von 28 Erg. für eine

mittlere Induktionsänderung; da bei den Messungen der mittlere Ausschlag:

$$30 \text{ Skalenteile} = 1 \cdot 10^4 \text{ Erg.}$$

war, ist dieser Effekt tatsächlich vollkommen zu vernachlässigen. Und nun zu den Messungsergebnissen bezüglich geschlossener Zyklen.

In einer Arbeit von Hrn. Weihe[1]) sind die bisherigen Versuche, das Warburgsche Gesetz zu bestätigen und die ihre Resultate durch das Durchlaufen vieler Hunderter von Magnetisierungszyklen erhielten, zusammengestellt. Danach fanden Warburg und Hönig[2]) 68 Proz. und Tanakadate[3]) sowie Weihe 80 Proz. der aufgewendeten Magnetisierungsarbeit als Wärme im Eisen.

Nach den in vorliegender Arbeit mitgeteilten Ergebnissen (vgl. Abschnitt 6) beträgt der Mittelwert der Wärmesumme für den Koerzitstahl 98,1 Proz. der Fläche und für den Wolframstahl 95,5 Proz.

Es wurde auch ein ganzer unzerlegter Zyklus (nicht schrittweise) gemessen. Hierzu mußte das Galvanometer auf 4 Sek. Periode eingestellt werden, also ganz unempfindlich, und eine entsprechend große Eichspannung eingeführt werden. Diese war:

$$e = 2015 \cdot 10^{-9} \text{ Volt}$$

und ergab folgende statische Ausschläge:

$$(206—398) = 192$$
$$(207—401) = 194$$
$$(203—396) = 193 \qquad \text{Mittel } 193 \text{ Skalenteile.}$$

Hier war es wegen des einzigen Schrittes möglich, ohne zu große Verluste statisch zu messen. Der volle Magnetisierungszyklus (Kurve *A*) gab einen Effekt von (Gang anfänglich Null)

$$(204—399) = 195$$
$$(203—393) = 190 \qquad \text{Mittel } 193 \text{ Skalenteile.}$$

Es wurde schon früher erwähnt, daß unmittelbar nach Durchlaufen eines vollen Zyklus ein Gang vorhanden ist von

1) F. A. Weihe, Ann. d. Phys. **61.** S. 578. 1897.
2) E. Warburg u. W. Hönig, Wied. Ann. **20.** S. 814. 1883.
3) W. Tanakadate, Phil. Mag. **28.** S. 207. 1889.

13 Skalenteilen pro Minute; da nun hier der Ausschlag von 193 Skalenteilen erst nach 22 Sek. (als das schwach gedämpfte Instrument zur Ruhe kam) abgelesen werden konnte, kommen als Korrektion 5 Skalenteile hinzu, so daß als Effekt 198 zu rechnen sind; mithin lieferte die Thermosäule eine um $2^1/_2$ Proz. größere elektromotorische Kraft, als die Eichspannung angibt, also $2065 \cdot 10^{-9}$ Volt. Diese Spannung entspricht aber einer Temperaturzunahme von $1{,}26 \cdot 10^{-2}$ Grad; multipliziere ich diese Zahl mit $36{,}8 \cdot 10^{-6}$ (in Erg gerechneter Wasserwert der Volumeneinheit), so kommt als Wärmesumme 4630.10^2 Erg an Stelle der magnetometrisch gemessenen Fläche von $4600 \cdot 10^2$ Erg, also 0,65 Proz. zuviel heraus.

So hat sich also diese Meßanordnung in der Bestätigung des Warburgschen Gesetzes vorzüglich bewährt.

5. Die magnetische Energie

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Messung der magnetischen Energie. Wir hatten schon gesehen, wie wir sie als Differenz aus einer magnetometrisch gemessenen Fläche in der $H\,B$-Ebene und einer Wärmemenge berechnen können. Den Ansatz dazu gewinnen wir aus den Maxwellschen Gleichungen, indem wir das Energieintegral bilden. Da elektrische Kräfte ausgeschlossen werden, genügt die folgende Betrachtung:

Ein Eisenring vom Querschnitte Q und der Länge L sei teilweise oder vollständig mit Draht bewickelt. Durch die N Windungen schicken wir den Strom i einer Elektrizitätsquelle von der Spannung E; nach der zweiten Maxwellschen Gleichung ist dann:

$$E - iw = q \cdot N \cdot \frac{dB}{dt} .$$

Diese Gleichung wird mit i multipliziert und auf der rechten Seite $i = \frac{1}{4\pi} \frac{Hl}{N}$ eingesetzt:

$$Ei - i^2 w = \frac{Hql}{4\pi} \frac{dB}{dt},$$

d. h.

$$\int E i\,dt - \int i^2 w\,dt = \frac{1}{4\pi} V \int H\,dB$$

($q \cdot l = V$ ist das Volumen des Eisens).

Der Überschuß der aus den Elementen entnommenen Energie über die Joulesche Wärme drückt sich durch die rechte Seite der Formel aus. Diese muß also die Vermehrung der magnetischen Energie[1]) dU + der Hysteresiswärme Q bedeuten entsprechend der Formel:

$$\frac{1}{4\pi}\int H\,dB = \Delta U + Q.$$

Oder:

$$\Delta U = \frac{1}{4\pi}\int H\,dB - Q.$$

Wegen

$$B = H + 4\pi M, \quad dB = dH + 4\pi\,dM$$

ist dies gleich folgendem Ausdruck:

$$\Delta U = \int H\,dM + \frac{H^2}{8\pi} - Q.$$

Dies ist aber die Formel, die ich in der Einleitung meinen Ausführungen voranstellte.

Hat man so die magnetische Energie gemessen, so wird es zweckmäßig sein, eine anschauliche Vorstellung über die Verteilung der Werte zu gewinnen. Die Energie ist eine eindeutige Funktion des augenblicklichen Magnetisierungszustandes, d. h. sie hat immer denselben Wert, wenn H und M denselben Wert haben. Daher genügt es für gewisse festliegende Kurven, wie Hysteresiszweige, die Energie als Funktion der Magnetisierung darzustellen, da auf diesen Kurven die Zuordnung von H zu M festliegt.

Als naheliegend ergibt sich zur Veranschaulichung der Energie unmittelbar die plastische Nachbildung der Energiefläche, die über der $H\,M$-Ebene zu konstruieren ist. Es wurde zunächst nach den gemessenen Punkten mittels Stangen und Drähten ein Modell zusammengelötet; dies konnte für Meßzwecke brauchbare Dienste leisten, da die Energie (oder die Höhe über der $H\,M$-Ebene) für jeden beliebigen Punkt leicht entnommen werden konnte. Nach diesem Vorbilde wurde eine Gipsfläche modelliert und photographiert (Fig. 7, Taf. II). Zur Unter-

1) In die magnetische Energie ist die elastische Energie (Magnetostriktion) eingerechnet.

stützung der Übersichtlichkeit sieht man auf der Fläche die Meßkurven und einige Kurven $M = \text{const.}$ (von 200 zu 200)

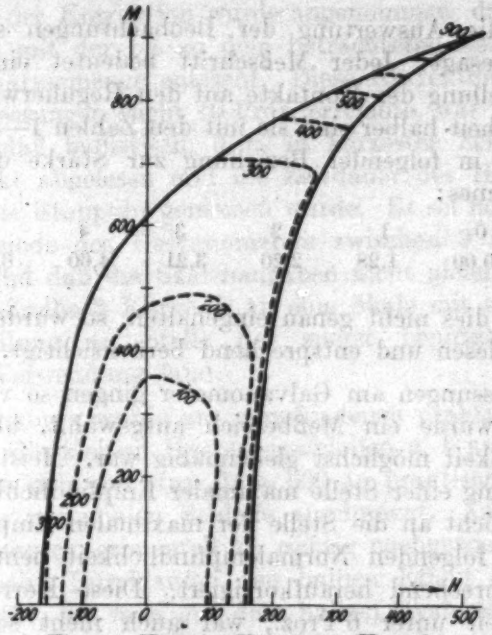


Fig. 8. Kurven $U = \text{const}$ (Koerzit)
(Höhenlinien)

eingezeichnet. Aus dem Drahtmodell konnten auch leicht die Kurven $U = \text{const}$ entnommen werden. Diese sind in Fig. 8 für Koerzit dargestellt.

6. Meßresultate

In diesem Abschnitt werden zuerst die Wärmemessungen mit den jedesmal dazugehörigen Eichungen angegeben, hierauf folgen dann 4 Tabellen mit der Energieberechnung für die Meßkurven. Für den letztgenannten Zweck wird die Gültigkeit des Warburgschen Gesetzes vorausgesetzt, indem sämtliche beobachtete Teilwärmen eines geschlossenen Zyklus mit einem von 1 wenig verschiedenen, solchen Faktor multipliziert werden, daß nach der Multiplikation die Summe sämtlicher Terme gerade den magnetometrisch bestimmten Flächenwert gibt. Dies hat auch den Vorteil, daß die Energieberechnung für die wirkliche plastische Darstellung auf eine gleichmäßige Grund-

lage gebracht wird. Für die Wärmeangaben der letzten Energietabellen sind alle Meßreihen unter Mittelbildung herangezogen worden.

Über die Auswertung der Beobachtungen sei zunächst folgendes gesagt: Jeder Meßschritt bedeutet eine ganz bestimmte Stellung der Kontakte auf den Regulierwiderständen; der Einfachheit halber sind sie mit den Zahlen 1—6 bezeichnet und stehen in folgender Beziehung zur Stärke des Magnetisierungsstromes:

Schritt	0	1	2	3	4	5	6
Ampere	0,00	1,28	2,20	3,21	4,60	6,60	10,0

Wurde dies nicht genau eingehalten, so wurde die Stromstärke abgelesen und entsprechend berücksichtigt.

Die Messungen am Galvanometer gingen so vor sich: auf der Skala wurde ein Meßbereich ausgewählt, über den die Empfindlichkeit möglichst gleichmäßig war. Meistens war das die Umgebung einer Stelle maximaler Empfindlichkeit; fiel der Ausschlag nicht an die Stelle der maximalen Empfindlichkeit, die ich im folgenden Normalempfindlichkeit nennen will, so wurde entsprechend heraufkorrigiert. Diese Korrektion blieb meistens weit unter 6 Proz., war auch nicht schwierig anzubringen, weil die Empfindlichkeit über den ganzen Bereich genau bekannt war und während einer Messung diese Verteilung und Größe beibehielt. Die Empfindlichkeit wurde ermittelt in Skalenteilen durch Anlegen der Eichspannung, wie es in einem früheren Abschnitt beschrieben ist. Diese Eichspannung wurde so gewählt, daß sie einen der Mehrzahl der Schritte gleichen Ausschlag hervorrief. Hieraus erhält man den Meßwert eines Skalenteiles (den Skalenwert) als den Quotienten aus Eichspannung und Normalempfindlichkeit, zunächst in Volt, der aber vermöge der bekannten Spannungskurve der Thermosäule einer bestimmten Temperaturerhöhung entspricht und durch deren Multiplikation mit dem in Erg gemessenen Wasserwert der Volumeneinheit den Skalenwert in Erg zu berechnen gestattet. Dieser Wasserwert der Volumeneinheit des Stahlkörpers wurde gefunden als Produkt aus spezifischem Gewicht und spezifischer Wärme, die einzeln gemessen wurden.

Als zweite Korrektion ist die Gangkorrektion zu nennen. Zu Beginn jeder Messung war die Nullpunktsverlagerung ver-

schwindend klein; infolge der früher beschriebenen Wärmeanhäufung trat allmählich ein Gang auf, der einmal während, mindestens aber sofort nach der Messung ermittelt wurde. Zur Anbringung der Korrektion wurde angenommen, daß der Gang proportional mit der bis zu dem betrachteten Zeitpunkt entwickelten Wärmemenge entsteht. Diese Korrektion, die gegen Ende der Messungen leicht 10 Proz. erreichte, war nur dadurch sehr klein, daß ballistisch, d. h. in kürzester Zeit, der erste Umkehrpunkt abgelesen und die Zeitdauer des Hinauslaufens genau mit der Stoppuhr gemessen wurde. Es sei noch erwähnt, daß die Periode des Galvanometers zwischen 9 und 12 Sek. wechselte, und daß die Skalenangaben nicht gleichmäßig sind, weil von Meßreihe 3 Kurve *B* an eine Skale mit gewöhnlicher Millimeterteilung an Stelle der zuerst benutzten Doppelmillimeter Verwendung fand.

Die Neukurve wurde aus verschiedenen praktischen Gründen nur für die kleinen Hysteresisschleifen *a*, *b* aufgenommen, auch weil sie sich von etwa $M = 600$ an praktisch bereits unbegrenzt der maximalen Schleife anschmiegt. Angenähert ist die Vermutung experimentell als richtig nachgewiesen, daß die Neukurve beim Durchlaufen den halben Effekt der Wärmewirkung ergibt, die man auf dem halben Hysteresisast erhält. Beim Koerzitstab war die Abweichung hiervon + 1 Proz., beim Wolframstahl — 8 Proz.

Die magnetometrisch gemessenen Hysteresisflächen, auf die sich die Angaben über das Warburgsche Gesetz beziehen, betragen für eine halbe Schleife:

Kurve	A	$2300 \cdot 10^2$ Erg
„	a	$1085 \cdot 10^2$ „
„	B	$1028 \cdot 10^2$ „
„	b	$478 \cdot 10^2$ „

Die Messungen treten stets zu zweien auf, weil jedesmal beide Hälften der Schleifen sowie die Neukurve in beiden Richtungen gemessen wurden, um Unsymmetrien durch das folgende Mittelnehmen unschädlich zu machen.

Jede Zeile in den Tabellen bedeutet einen halben Meßzyklus; der Ausschlag ist in Skalenteilen für denjenigen Schritt angegeben, der als Kopf über der betreffenden Kolonne steht.

Die Wärmemessungen

I. Koerzitstahl

Konstanten.

Spezifische Wärme c: 0,114
Dichte d: 7,74
$d\,c$: 0,882
Ergwert: $36{,}8 \cdot 10^6$

Kurve A

(Eine vollständigere Auswertung wird beim Wolframstahl mitgeteilt).

Schritte in Skalenteilen.

1	2	3	4	5	6	4	0	
25	52	42	63	46	24	—	—	Meßreihe 1
23	45	35	62	48	29	—	—	
20	49	38	61	47	20	—	—	„ 2
19	42	34	61	48	24	—	—	
22	44	37	62	42	23	—	—	„ 3
21	45	31	57	47	28	—	—	
23	48	34	62	45	24	—	—	„ 4
21	44	32	62	44	25	—	—	
23	49	34	67	47	24	—	—	„ 5
21	46	33	63	47	26	—	—	
20	43	31	59	40	28	—	—	„ 6
23	41	35	65	49	31	—	—	
nachträglich gemessen						(−12)	(10)	
21,8	45,8	34,7	62,0	45,7	25,5	−12	10	Mittel

1 Skalenteil = 986 Erg.

Wärmesumme = $2301 \cdot 10^2$ Erg.

Diese ergibt, auf Flächengleichheit korrigiert:

214	451	341	610	450	252	— 118	99	10^2 Erg

Ergebnis bezüglich des Warburgschen Gesetzes:
Hier war die Wärmesumme gleich der Fläche.

Kurve a′

	1.	3	4	5	6	3	0
Mittel:	1	3	3	6	7	−9	+ 8

1 Skalenteil = 1488 Erg.

10^2 Erg.	15	45	45	89	104	−134	119

Kurve a

Meßreihe 1—3 mit Neukurve.

1	2	3	4	3	1	0
0	3	14	41	—	—	—
13	22	37	40	0	0	4
13	23	37	39	0	0	3
0	5	14	41	—	—	—
12	21	35	41	0	0	2
15	22	37	39	0	0	3
0	2	13	40	—	—	—
11	24	36	40	0	0	3
14	24	37	41	0	0	3
13	21	37	37	0	0	3
			Mittel-Neukurve			
0	3	14	41	—	—	—
			Mittel Kurve a			
13,0	22,4	36,6	39,6	0	0	3,0

1 Skalenteil = 928 Erg.

Wärmesumme = $1065 \cdot 10^2$ Erg.

Auf Fläche korrigiert: 10^3 Erg.

123	214	350	378	0	0	29

Abweichung von der Fläche: = — 1,9%.

II. Wolframstahl

Konstanten.

Spezifische Wärme c:	0,111
Dichte d:	8,02
dc:	0,890
Ergwert:	$37{,}2 \cdot 10^6$.

Kurve B

Hier sei eine vollständige Auswertung angegeben, die von den beobachteten Werten über Empfindlichkeits- und Gangkorrektion zum Mittelwert führt. Die erste Reihe gibt die abgelesenen Skalenteile, die zweite, die auf Normalempfindlichkeit und die dritte die auf Gang Null korrigierten Ausschläge.

Meßreihe 1.

1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
19,5	21	27	34	12	10	—21	—6	8	10
19,5	23	27	34	12	10	—21	—6,5	9	10
21	24	29	36	15	13	—18	—4	13	14

Meßreihe 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
27	29	30	31	18	19	—17	0	15	19
29	29	31	34	18	19	—17	0	15	20
28	28	30	33	17	18	—18	0	15	20
Mittel aus der jeweils letzten Reihe									
24,5	26	29,5	34,5	16	15,5	—18	—2	14	17
1 Skalenteil = 584 Erg.									
Wärmesumme = $916 \cdot 10^2$ Erg.									
Korrigiert auf Fläche: 10^2Erg.									
160	170	193	226	105	102	—118	—13	92	111

Die Wärme ist um 10,8% kleiner als die Fläche.

Meßreihe 2.

	1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
	45	16	18	16	9	10	—7	0	10	12
	17	19	20	18	11	12	—8,5	0	7,5	9,5
Mittel:	16,0	17,5	19,0	17,0	10,0	11,0	—7,7	0	8,8	11
1 Skalenteil = 981 Erg.										
Wärmesumme = $1026 \cdot 10^2$ Erg.										
Auf Fläche korrigiert:										
10^2 Erg.	157	172	186	167	98	108	—76	0	86	108

Wärmesumme der Fläche gleich.

Meßreihe 3.

	1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
	45	48	51	52	16	26	—25	—3	16	21
	42	45	51	49	14	26	—24	—2	19	25
Mittel:	43,5	47,5	51	50,5	15	26	—24,5	—2,5	17,5	23
1 Skalenteil = 374 Erg.										
Wärmesumme = $923 \cdot 10^2$ Erg.										
Auf Fläche korrigiert:										
10^2 Erg.	181	198	212	210	62	108	—102	—10	72	96

Es fehlen an der Fläche 10,2%.

Für die Wärme in der Energietabelle der Kurve B ist als endgültiges Mittel aus den drei auf Fläche korrigierten Meßreihen zu entnehmen:

10^2 Erg Hauptmittel	166	180	198	201	88	106	—99	—8	83	105

Kurve B. Mit Neukurve

	1	2	3	1	0
Neukurve	6	15	39	—	—
	6	16	45	—	—
Mittel:	6	15,5	42	—	—
auf Fläche korrigiert (1 Sk. = 468 E.):					
10^2 Erg.:	16	40	198	—	—

Meßreihe 1.

	1	2	3	1	0
	24	24	27	3	16
	26	26	29	4	17
	26	25	25	6	19
	33	34	31	6	14
	26	26	30	8	16
	27	26	27	4	11
Mittel:	27,0	27,0	28,2	5,2	15,5

1 Skalenteil = 468 Erg.

Wärmesumme = $482 \cdot 10^2$ Erg.

Auf Fläche korrigiert:

10^2 Erg.:	126	126	131	24	72

1% Überschuß der Wärme über die Fläche.

Meßreihe 2.

	1	2	3	1	0
	29	29	35	10	20
	30	29	37	5	15
	31	31	34	9	19
	32	33	36	8	19
Mittel:	30,5	30,5	35,5	8	18

1 Skalenteil = 364 Erg.

Wärmesumme = $446 \cdot 10^2$ Erg.

Auf Fläche korrigiert:

10^2 Erg.:	119	119	139	31	71

Es fehlen an der Fläche 6,6%.

Meßreihe 3.

	1	2	3	1	0
	30	31	31	7	20
	33	32	34	3	14
	32	33	32	10	15
	32	30	31	5	13
Mittel:	31,8	31,5	32,0	6	15,5

1 Skalenteil = 412,5 Erg.

Wärmesumme = $482 \cdot 10^2$ Erg.

Auf Fläche korrigiert:

10^2 Erg.:	131	129	131	24	63

Wärmesumme um 1% größer als die Fläche.

Für die Energieberechnung der Kurve b ist das Hauptmittel:

10^2 Erg.:	125	125	134	26	69

Die Energieberechnung

Es wird vom Punkt maximaler Magnetisierung aus gerechnet; man berechnet nur eine Seite der Hysteresisschleife,

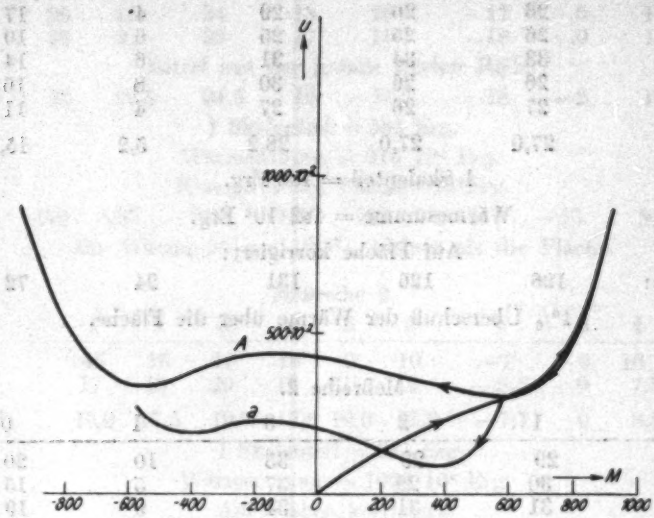


Fig. 9. Energie des Koerzits

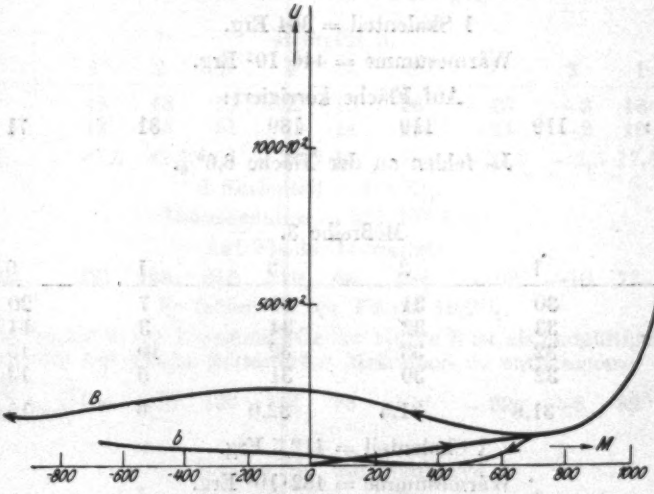


Fig. 10. Energie des Wolframstahls

da die andere natürlich genau so aussieht. Die Werte in der Spitze sind von vornherein bekannt, wenn ich nur die Kenntnis der Fläche bis dorthin voraussetze. Denn die Wärmesumme

vom 0-Punkt aus ist ja ein Viertel der aus dem Zyklus bekannten Wärme, und in beiden Spitzen hat die Energie gleiche Werte. Übrigens ist die Energie auf der Neukurve auch direkt berechnet worden (obgleich sie zur Konstruktion der Energiefläche nicht benutzt wird) und liefert nahe Übereinstimmung mit den aus der Energiefläche entnommenen Werten. Es wird U als Funktion von M längs einer jeden durchlaufenen Kurve berechnet (vgl. Figg. 9 und 10).

I. Koerzitstahl

Kurve A

M	H_0	Strom	Schritt	Erg	Wärme-Summe	Fläche	U
+917	779	+10,1	6	—	$1150 \cdot 10^2$	$2038 \cdot 10^2$	$888 \cdot 10^2$
750	+361	4,64	4	$-118 \cdot 10^2$	1032	1406	374
420	0	0	0	99	1124	1455	331
+221	−100	1,29	1	214	1338	1714	376
−88	192	2,47	2	451	1789	2224	435
278	252	3,23	3	341	2130	2551	421
550	361	4,64	4	610	2740	3072	332
768	527	6,77	5	450	3190	3660	470
917	779	10,0	6	252	3442	4343	901

Kurve a

M	H_0	Strom	Schritt	Erg	Wärme-Summe	Fläche	U
+571	369	4,74	4	—	$543 \cdot 10^2$	$819 \cdot 10^2$	$276 \cdot 10^2$
506	252	3,23	3	$0 \cdot 10^2$	543	701	158
378	101	+1,30	1	0	543	631	88
263	0	0	0	29	572	677	105
+ 82	−101	−1,30	1	123	695	864	169
−114	176	2,26	2	214	909	1129	220
328	252	3,23	3	350	1259	1458	199
571	369	4,74	4	378	1637	1911	274

II. Wolframstahl

Kurve B

M	H_0	Strom	Schritt	Erg	Wärme-Summe	Fläche	U
+1145	779	10,0	6	—	$514 \cdot 10^2$	$1155 \cdot 10^2$	$641 \cdot 10^2$
1046	515	6,61	5	−99	415	769	354
838	250	3,21	3	− 8	407	527	120
545	+100	−1,28	1	83	490	592	102
+ 221	0	0	0	105	595	776	181
− 141	−100	−1,28	1	166	761	1000	239
410	171	2,20	2	180	941	1151	210
674	250	3,21	3	198	1139	1328	189
889	357	4,58	4	201	1340	1491	151
1030	515	6,61	5	88	1428	1725	297
1145	797	10,0	6	106	1534	2180	646

Kurve b

M	H_0	Strom	Schritt	Erg	Wärmesumme	Fläche	U
+678	250	3,21	3	—	$239 \cdot 10^2$	$313 \cdot 10^2$	$74 \cdot 10^2$
427	+100	+1,28	1	26	265	262	—3
+153	0	0	0	69	334	346	12
−183	−100	−1,28	1	125	459	499	40
436	171	2,20	2	125	584	640	56
678	250	3,21	3	134	718	792	74

Königsberg i. Pr., II. Physikal. Institut, 10. März 1927.

(Eingegangen 14. März 1927)

3. Bandenarten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore;

von Ferdinand Schmidt

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

A. Allgemeiner Überblick über das Untersuchungsgebiet

1. Die Dauererregungsverteilungen der Phosphore

Die Erregung der Phosphore zu dauerndem Nachleuchten erfolgt durch mehrere etwa 50 $\mu\mu$ breite und durch Zwischenräume voneinander getrennte Spektralgebiete, den *d-Stellen*, die größtenteils im Ultraviolett gelegen sind. Jede Phosphoreszenzbande, selbst ein und desselben Metalles im gleichen Grundmaterial, hat ihre besondere spektrale Verteilung der *d*-Stellen, ihre besondere *Dauererregungsverteilung*.[1]) Auf der langwelligen Seite einer jeden einzelnen *d*-Stelle läßt sich stets ein schmales Wellenlängengebiet feststellen, das die Bande des Phosphors am stärksten erregt. Auf diesen Schwerpunkt der Erregung bezieht sich jeweils im folgenden die Wellenlängenangabe λ einer *d*-Stelle. In der lichtelektrischen Auffassung der Phosphoreszenzerscheinungen[2]) geben die *d*-Stellen diejenigen Lichtwellen an, durch welche die leuchtfähigen Metallatome oder -moleküle in den Zentren einer Phosphoreszenzbande selektiv von der lichtelektrischen Wirkung ergriffen werden und Elektronen ausgeben. Bei der späteren Rückkehr dieser Elektronen zu ihren Mutteratomen oder -molekülen erfolgt die Aussendung der betreffenden Phosphoreszenzbande.

Die Dauererregungsverteilung einer Bande eines Metalls zeigt Verschiebungen im Spektrum je nach der Zusammensetzung des Phosphors[3]), der Höhe der Beobachtungstempe-

1) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 463ff. 1904 und P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 642. 1910. Vgl. besonders die zu beiden Untersuchungen gegebenen Abbildungen der Dauererregungsverteilungen.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 671; P. Lenard und Sem Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 476. 1909 und P. Lenard, a. a. O., S. 642.

3) P. Lenard, a. a. O., S. 654ff.

ratur[1]) und der Intensität und Dauer der erregenden Belichtung.[2]) Für die beiden ersten Arten von Verschiebungen hat sich ein vollkommenes Parallelgehen mit der Dielektrizitätskonstante des Phosphors feststellen lassen. Nach der von Hrn. Lenard[3]) zuerst aufgestellten Auffassung des leuchtfähigen Metallatoms oder -moleküls in den Zentren als einen elektrischen Oszillator, der in ein Dielektrikum eingebettet ist, wird der Zusammenhang der spektralen Lage der *d*-Stellen einer Bande mit der Dielektrizitätskonstante des Phosphors voll verständlich. Es folgt aus ihr, daß die beobachtete Wellenlänge λ des Schwerpunkts der Erregung einer *d*-Stelle dividiert durch die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Phosphors (die absolute Wellenlänge λ_0) für analoge Banden des gleichen Metalls in verschiedenem Grundmaterial konstant sein muß. In der Tat ist die Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen vollkommen, d. h. sie geht so weit, als die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, beim Wechsel des elektropositiven Bestandteils (Ca, Sr, Ba, Zn) im Grundmaterial.[4]) Nur angenähert ist die Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen, soweit bisher ermittelt, beim Wechsel des Gattungsatoms (O, S, Se) im Grundmaterial.[5]) Weiter zeigt sich die absolute Wellenlänge der *d*-Stellen unabhängig von der Temperatur[6]) und unabhängig von der Herstellungsweise[7]) des Phosphors.

Auch die Banden verschiedener Metalle lassen sich in Gruppen anordnen, die die gleiche absolute Dauererregungsverteilung besitzen. Schon 1904 hatten die Herren Lenard und Klatt[8]) die Banden der verschiedenen, in den Erdalkalisulfiden und im ZnS enthaltenen Metalle nach ihren Temperatureigenschaften auf Analogien untersucht und dabei mehrere Gruppen von Metallen gefunden, die *analoge Banden* geben.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 667. 1910.
2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 468 und P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 8. S. 29. 1918.
3) P. Lenard, a. a. O., S. 658. 1910.
4) P. Lenard, a. a. O., S. 659ff. 1910.
5) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64.** S. 725. Tab. 5. 1921.
6) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **44.** S. 336. 1914.
7) F. Schmidt, a. a. O., S. 727. 1921.
8) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 633. Kapitel E. 1904.

Entsprechende Analogien wurden später 1910 von Hrn. Lenard[1]) in bezug auf die Erregungsverteilungen der Banden gefunden. Letztere Analogien wurden durch die Ermittelung der absoluten Wellenlängen λ_0 der d-Stellen quantitativ, also weit besser faßbar als die der Temperatureigenschaften. Übrigens widersprachen die Analogien einander nicht, und sie stimmten auch mit den chemischen Analogien der betreffenden Metalle überein. So wurden besonders Cu und Zn, Pb und Ag durch Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen ihrer d-Stellen analog gefunden. Durch verfeinerte Messung der Dielektrizitätskonstante und besonders durch ihre Messung an denselben Phosphorproben, die auch zur Wellenlängenermittlung der d-Stellen gedient hatten, wurden die Analogien der verschiedenen Metalle, bezüglich ihrer Banden, noch weit besser erhalten.[2]) Die gruppenweisen Übereinstimmungen der λ_0 wurden dabei so gut als die Meßgenauigkeit nur irgend erwarten läßt. Die Tab. 1[3]) gibt das hierzu bis jetzt vor-

Tabelle 1

Absolute Wellenlängen λ_0 der Sulfidphosphore nach dem Stande der Beobachtung vom Jahre 1924.[3])

Bandenart	Banden, die die gleichen absoluten d-Stellen besitzen	Wellenlängen in $\mu\mu$ (50 · 100 · 150 · 200)
I.	Biα	77 · 113 · 147
II.	Cuα, Mnα, Znα, Pbβ, Agβ, Biβ	78 · 98 · 121 · 146 · 174
III.	Pbα, Agα	103 · 121 · 147
IV.	Cuβ	78 · 94 · 113 · 136 · 160
V.	Cuγ, Pbγ, Znδ	86 · 99 · 118 · 137 · 154

handene Beobachtungsmaterial durch Aufführung der für analoge Banden verschiedener Metalle gleichen λ_0 der Sulfidphosphore. Man erkennt in der Tab. 1 das eigentümliche

1) P. Lenard, a. a. O., S. 657ff. 1910.
2) F. Schmidt, a. a. O., S. 729. 1921.
3) Aus F. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 377. Tab. 9. 1924.

Ergebnis, daß außer den Banden der Metalle, die chemisch so ähnlich sich verhalten, wie die obenerwähnten Metallpaare Cu und Zn, Pb und Ag, noch andere Banden die gleichen λ_0 aufweisen können, jedoch stets solche, die auch sonst in ihren Eigenschaften Analogien zeigen. In der Tab. 1 sind diese Banden in den Abteilungen I—V zusammengestellt. Man findet z. B. in der II. Abteilung, daß die Banden Cu α, Zn α, Pb β, Ag β, Mn α und Bi β die gleichen absoluten Wellenlängen ihrer Dauererregungsverteilung, soweit die Genauigkeit ihrer Feststellung geht, besitzen. Auffallend ist dabei die Übereinstimmung der λ_0 von Banden, die so verschiedenen Metallen angehören, wie z. B. Cu, Mn, Bi. Eine solche Übereinstimmung zwischen Cu α und Mn α ist von Hrn. Lenard[1]) zuerst beobachtet und später durch Hinzuziehung der Oxyd- und Selenidphosphore wesentlich erweitert[2]) und durch ein besonderes Verfahren zur unmittelbaren Vergleichung der λ_0 verschiedener Banden[3]) gesichert festgestellt worden.

Die Gleichheit der absoluten Dauererregungsverteilungen oben genannter Banden stützt auch die von Hrn. Tomaschek[4]) auf Grund seiner Untersuchungen der Phosphore mit seltenen Erden aufgestellte Hypothese, daß die Erregung der Phosphore im wesentlichen eine Funktion des Valenzfeldes Gattungsatom-Erdalkaliatom ist und durch die Bindung des Schwermetalls nur sekundär beeinflußt wird.

2. Die Bandenarten der Phosphore

Es sei die Gesamtheit von Banden, die eine gemeinsame absolute Dauererregungsverteilung haben, eine „*Bandenart*" genannt. Es wären demnach bis jetzt fünf verschiedene Bandenarten festgestellt. Die Tab. 1 zeigt die zu jeder Art gehörigen Banden.

Die Art I hat bisher als einzigen Vertreter die Bande Bi α, die übrigens immer schon durch die auffallend weiten gegenseitigen Abstände ihrer *d*-Stellen eine Besonderheit gezeigt hat.

Die Art II umfaßt Cu α, Zn α, Mn α, aber auch Pb β, Ag β, Bi β. Der Abstand der *d*-Stellen ist hier wesentlich enger.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 659. Tab. 1910.
2) F. Schmidt, a. a. O., S. 725. Tab. 5. 1921.
3) F. Schmidt, a. a. O., S. 373 und Tab. 5. 1924.
4) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 592. 1924.

Die Art III umfaßt Pb α und Ag α mit teilweise noch enger stehenden λ_0.

Die Art IV enthält bisher nur Cu β mit zwar nicht dichter, aber ganz anders gestellten λ_0.

Die Art V umfaßt die γ-Banden des Cu, Pb und Zn δ mit den engst stehenden λ_0.

Banden, die zur gleichen Art gehören, zeigen auch in bezug auf ihre Temperatureigenschaften weitgehend ähnliches Verhalten. So sind die Banden der zweiten Art mit Ausnahme der Bi β-Bande alle Hauptbanden der betreffenden Metalle, deren Temperatureigenschaften mit ganz geringen Abweichungen einander entsprechen. Im CaS besitzen sie alle, soweit beobachtet[1]), konstante Intensität ihres Leuchtens von -180^0 C bis etwa 200^0 C; dann beginnt ihre Intensität zu sinken, bei etwa 400^0 C sind nur noch Spuren von ihnen vorhanden. Größte Dauer entwickeln sie bei mittleren Temperaturen. Eine Ausnahme macht die Bi β-Bande, deren Bereich größter Dauer in der Hitze bei etwa 200—300^0 C liegt. Aber im SrS scheint auch sie vorherrschend zu sein; sie wird dort als Hauptbande des SrSBi-Phosphors bezeichnet.[2]) Die beiden Banden der dritten Art, Pb α und Ag α, zeigen im SrS in ihren Temperatureigenschaften ganz ähnliches Verhalten. Beide sind von -180^0 C bis gegen 300^0 C sichtbar; größte Dauer entwickeln sie zwischen -45^0 C und $+17^0$ C.[3]) Die Banden der fünften Art endlich, Cu γ, Pb γ und Zn δ, sind Hitzebanden der drei Metalle, die ungefähr in den gleichen Temperaturbereichen große Intensität und Dauer entwickeln.[4])

Außer in ihren Temperatureigenschaften verhalten sich die Phosphore mit den Banden Cu α und Ag β der zweiten Art auch in bezug auf die Änderung ihrer Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen auffallend gleich.[5])

Die Tatsache, daß ein und demselben Metall Banden verschiedener Arten zukommen, wie z. B. Cu α in der zweiten Art, β in der vierten Art, γ in der fünften Art, ist, wie das Vorhandensein mehrerer Banden mit verschiedenen Eigen-

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 425ff. 1904.
2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 449.
3) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 425ff.
4) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 425ff.
5) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 144. 1923.

schaften beim selben Metall überhaupt, auf verschiedene Betätigung der Wertigkeit des Metallatoms bei seiner Bindung mit dem Gattungsatom in den Zentren zurückführbar. Das Ergebnis, daß chemisch so verschiedene Metalle, wie Cu, Mn, Zn, Ag, Pb und Bi Banden besitzen, die auf Grund der Gleichheit ihrer absoluten Dauererregungsverteilungen einer und derselben Art angehören, kann dann so erklärt werden, daß *die Atome dieser verschiedenen Metalle in den Zentren der betreffenden Banden gleicher Art mit gleicher Wertigkeit gebunden auftreten.*[1]) In der Tat geht aus Untersuchungen über das magnetische Verhalten der Phosphore[2]) hervor, daß die *erste Bandenart* einer *dreiwertigen* Sulfid- (Oxyd-) *Bindung des Metalls*, die *zweite Bandenart* einer *zweiwertigen* Sulfid- (Oxyd-) *Bindung des Metalls* und die *vierte Bandenart* einer *einwertigen* Sulfid- (Oxyd-) *Bindung des Metalls* zugehört.

3. Die Absorptionskantenserien der Phosphore

Die absoluten Wellenlängen der verschiedenen Bandenarten sind, wie schon 1921 gefunden[3]), serienmäßig angeordnet. Die Tab. 1 zeigt dies für alle fünf Bandenarten. Die Schwingungszahlen der einzelnen λ_0 einer Dauererregungsverteilung lassen sich darstellen durch die Formel

$$\nu_n = K \cdot \frac{1}{n^2}, \tag{1}$$

wobei K eine für jede Bandenart charakteristische Konstante ist und n eine ganze Zahl bedeutet. Das im erregenden Spektrum beobachtete Glied einer Dauererregungsverteilung erhält man auf einfache Weise durch Division von ν_n mit der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten ε des zur Beobachtung benutzten Phosphors. Also:

$$\nu_{n\,\mathrm{beob.}} = \frac{K}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{1}{n^2}. \tag{2}$$

Die serienmäßigen Beziehungen in den absoluten Dauererregungsverteilungen der Phosphore können nach den bewährten Vorstellungen über die Leuchtvorgänge in den Phos-

1) P. Lenard, a. a. O., S. 668. 1910; R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 592. 1924.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78, S. 548. 1925.

3) F. Schmidt, a. a. O., S. 729ff. 1921.

phoreszenszentren und nach den neueren Vorstellungen über den Atombau auf die folgende Weise gedeutet werden. Während der Erregung eines Phosphors werden durch lichtelektrische Wirkung Elektronen von den Metallatomen oder -molekülen in den Zentren abgetrennt. Bei der Momentanerregung (Erregung des Fluoreszenz) wird das erregte Elektron von seiner Anfangsbahn auf eine weitere außen liegende Bahn im Atom oder Molekül gehoben; bei der Dauererregung verläßt das erregte Elektron den Elektronenverband des Metallatoms oder -moleküls gänzlich und geht in den eines Nachbaratoms über.[1]) Man kann sagen, daß im letzteren Falle das Elektron in praktisch unendlich weite Entfernung vom Metallatom oder -molekül gebracht wird. Die Dauererregungsstellen geben dann die Wellenlängen beziehungsweise die Schwingungszahlen des erregenden Lichtes an, bei denen dies geschieht. Schreibt man die Gleichung (1) in der Form

$$\nu_n = K\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty^2}\right), \tag{3}$$

in welcher sie sich der bewährten Spektralseriendarstellung anpaßt, so bilden die ν_n nicht eine zusammengehörige Serie im gewöhnlichen Sinne, sondern es sind die Kanten aufeinanderfolgender Serien, bei denen jedesmal im Absorptionsprozeß das Elektron aus seiner durch die Zahl n charakterisierten Anfangsbahn ins Unendliche befördert wird. Es ist daher die absolute Dauererregungsverteilung einer Phosphoreszenzbande auch *Absorptionskantenserie* genannt worden.[2])

4. Aufgaben der vorliegenden Untersuchung

Die Tab. 1 enthält die bis zum Jahre 1924 beobachteten Glieder der Absorptionskantenserien für die fünf Bandenarten der Sulfidphosphore. Für die Oxydphosphore läßt sich eine

1) Daß die Leuchtvorgänge in den Phosphoreszenzzentren beim Momentanleuchten und beim Dauerleuchten der Phosphore verschiedenartig verlaufen, zeigen auch neuere Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel. So wird die Stokessche Regel beim Momentanleuchten der Phosphore streng erfüllt, beim Dauerleuchten dagegen wird sie überschritten. Vgl. F. Schmidt und W. Zimmermann, Ann. d. Phys. 82. S. 191 ff. 1927.

2) F. Schmidt, a. a. O., S. 363. 1924.

ähnliche Tabelle aufstellen. Die Glieder der Absorptionskantenserien der Oxydphosphore zeigen aber Abweichungen in der spektralen Lage gegenüber denen der Sulfidphosphore.[1]) Bei Betrachtung der Tab. 1 bemerkt man, daß unsere Kenntnis der Absorptionskantenserie der dritten Bandenart noch gering ist. Im folgenden soll diese mangelhafte Kenntnis durch Untersuchung der Dauererregungsverteilungen der SrSAg-Phosphore erweitert werden.

In einer früheren Untersuchung[2]) war darauf hingewiesen worden, daß allgemein Phosphore mit großer Dielektrizitätskonstante geeignet sind, um kurzwellige Glieder der Absorptionskantenserien zu finden, während Phosphore mit kleiner Dielektrizitätskonstante die langwelligen Glieder in Erscheinung treten lassen. Wie man sich dies vorzustellen hat, zeigt die Fig. 1. In ihr ist die Abhängigkeit der spektralen Lage der *d*-Stellen der zweiten Bandenart der Sulfidphosphore (vgl. Tab. 1) von der Dielektrizitätskonstante des Phosphors graphisch aufgetragen. Abszisse ist die Wellenlänge in $\mu\mu$, Ordinate ist die Dielektrizitätskonstante. Die zu einer bestimmten Dielektrizitätskonstante des Phosphors gehörigen λ der *d*-Stellen sind berechnet nach der Beziehung $\lambda = \lambda_0 \sqrt{\varepsilon}$ (vgl. A, 1). In der Figur ist bei der Wellenlänge 200 $\mu\mu$ und bei der Wellenlänge 480 $\mu\mu$ ein senkrechter Strich gezogen. Der erstere Strich gibt die kurzwellige Grenze des erregenden Spektrums (des Mg-Wasserfunkens) an, der zweite Strich eine Wellenlängengrenze im Blau, über die hinaus zu längeren Wellen bisher niemals eine Dauererregungsstelle eines Sulfidphosphors beobachtet worden ist. In dem Spektralbereich zwischen beiden Strichen sind also die *d*-Stellen der Beobachtung zugänglich. Man sieht in der Fig. 1 sehr anschaulich, daß bei kleiner Dielektrizitätskonstante des Phosphors sich die langwelligen Glieder einer Absorptionskantenserie in dem Beobachtungsbereich befinden, während bei großer Dielektrizitätskonstante die kurzwelligen Glieder dort auftreten.

Wie das Folgende zeigt, gelingt es in der Tat willkürlich durch Abänderung der Höhe und Dauer der Bereitungstempe-

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 725. Tab. 5. 1921.
2) F. Schmidt, a. a. O., S. 375. Tab. 6. 1924.

ratur Sulfidphosphore mit stark voneinander verschiedenen Dielektrizitätskonstanten bei gleicher Bandenemission herzustellen, wodurch neue absolute d-Stellen ihrer Bandenarten gefunden werden konnten. Durch die neugefundenen d-Stellen wird es ermöglicht, die Konstante K der Serienformel (Gl. 1) für alle fünf Bandenarten der Sulfidphosphore auszurechnen,

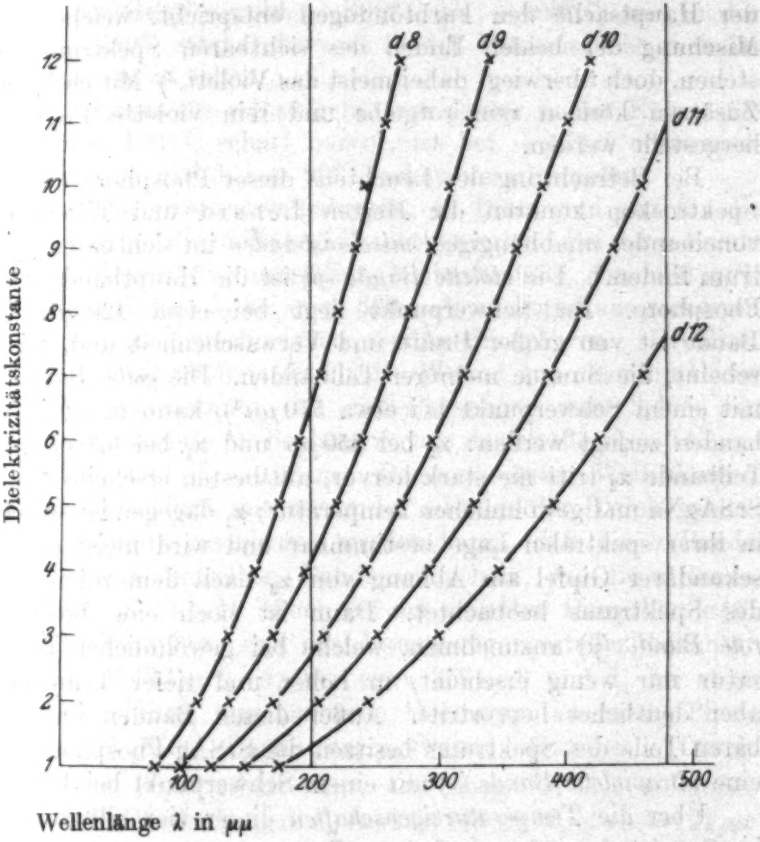


Fig. 1

was bisher nur für ihre zweite Bandenart geschehen war.[1]) Außerdem lassen sich dann die Absorptionskantenserien der einzelnen Bandenarten der Sulfidphosphore zueinander in Beziehung setzen.

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 379. 1924.

B. Die Absorptionskantenserien der Banden des Silbers im SrS

1. Übersicht über die Banden und Dauererregungsverteilungen der SrSAg-Phosphore

Die Banden und ihre Temperatureigenschaften. — Die SrSAg-Phosphore wurden zuerst von den Herren Lenard und Klatt[1]) hergestellt und auf ihre Bandeneigenschaften untersucht. Sie zeigen eine große Farbenmannigfaltigkeit, die in der Hauptsache den Farbtönungen entspricht, welche durch Mischung der beiden Enden des sichtbaren Spektrums entstehen, doch überwiegt dabei meist das Violett.[2]) Mit geeigneten Zusätzen können rein rotgelbe und rein violette Phosphore hergestellt werden.

Bei Betrachtung des Leuchtens dieser Phosphore mit dem Spektroskop konnten die Herren Lenard und Klatt *drei* voneinander unabhängige *Emissionsbanden* im sichtbaren Spektrum finden.[3]) Die *violette Bande* (β) ist die Hauptbande dieser Phosphore. Ihr Schwerpunkt liegt bei etwa 420 $\mu\mu$. Die Bande ist von großer Breite und Verwaschenheit und, wie es scheint, die Summe mehrerer Teilbanden. Die *gelbe Bande* (α) mit einem Schwerpunkt bei etwa 570 $\mu\mu$[4]), kann in zwei Teilbanden zerlegt werden: α_2 bei 550 $\mu\mu$ und α_1 bei 620 $\mu\mu$. Die Teilbande α_2 tritt nie stark hervor, am besten erscheint sie bei SrSAgNa und gewöhnlicher Temperatur; α_1 dagegen ist schlecht in ihrer spektralen Lage bestimmbar und wird meist nur als sekundärer Gipfel am Abhang von α_2 nach dem roten Ende des Spektrums beobachtet. Dann ist noch eine besondere *rote Bande* (γ) anzunehmen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig erscheint, in hoher und tiefer Temperatur aber deutlicher hervortritt. Außer diesen Banden im sichtbaren Teile des Spektrums besitzen die SrSAg-Phosphore noch eine *ultraviolette Bande* (ν) mit einem Schwerpunkt bei 378 $\mu\mu$.[5])

Über die *Temperatureigenschaften* dieser vier Silberbanden im SrS ist das folgende bekannt[6]):

---

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 225ff. 1904.
2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 238. Tab. I i. 1904.
3) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 270 u. Tab. II i. 1904.
4) P. Lenard, a. a. O., S. 660. 1910.
5) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 751. 1911.
6) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 439 u. Tab. III i. 1904; für die ultraviolette Bande vgl. W. E. Pauli, a. a. O., S. 750. 1911.

Die *gelbe α-Bande* erscheint ziemlich unabhängig von der Temperatur bis gegen + 300° C. Das beste Nachleuchten zeigt sie bei — 45° C und 17° C.

Die *violette β-Bande* hat größte Lichtstärke und Dauer in der Gegend von — 45° bis + 17° C; bei + 200 C ist sie verschwunden.

Die *rote γ-Bande* zeigt sich bei allen Temperaturen, tritt aber in der Hitze sowohl (+ 200° C bis + 300° C) wie in der Kälte (— 180°) stärker hervor; in der Hitze ist sie auch im Nachleuchten zu sehen.

Die *ultraviolette ν-Bande* hat nur Dauer in der Kälte. Sie tritt bei — 180° C scharf hervor, ist bei + 17° C eben noch nachleuchtend und bei + 90° C schon verschwunden.

Die Dauererregungsverteilungen. — Diese sind nur für die gelbe α- und für die violette β-Bande gemessen. Bei der α-Bande sind drei Dauererregungsstellen beobachtet: d_0 bei 430 $\mu\mu$[1]), d_1 bei 362 $\mu\mu$[2]) und d_3 bei etwa 320 $\mu\mu$[2]) im Mittel aus mehreren Messungen an verschiedenen SrSAg-Phosphoren. Dividiert man diese Wellenlängen durch die Wurzel aus einer mittleren Dielektrizitätskonstante der SrS-Phosphore von 8,48[4]), so erhält man absolute Wellenlängen von der Größe $d_0 = 145\,\mu\mu$, $d_1 = 122\,\mu\mu$ und $d_2 = 108\,\mu\mu$. Diese absoluten Wellenlängen stimmen angenähert mit denen der α-Bande der Bleiphosphore überein, woraus geschlossen werden kann, daß die α-Bande des Silbers zu derselben Bandenart gehört, wie die α-Bande des Bleies (vgl. Tab. 1). Auch bei der violetten Hauptbande (β) der SrSAg-Phosphore sind drei Dauererregungsstellen bekannt, d_0 bei etwa 430 $\mu\mu$[3]), d_1 bei etwa 357 $\mu\mu$[5]) und d_3 bei etwa 280 $\mu\mu$[5]) im Mittel aus mehreren Messungen an SrSAg-Phosphoren, die diese Bande vorzugsweise aussenden. Durch Division mit $\sqrt{8{,}48}$ erhält man, wie oben bei der α-Bande, die absoluten Wellenlängen, d_0 etwa $= 145\,\mu\mu$, d_1 etwa $= 121\,\mu\mu$ und d_2 etwa $= 95\,\mu\mu$. Nach der spektralen Lage dieser absoluten d-Stellen gehört die β-Bande der SrSAg-Phosphore zur zweiten Bandenart.

---

1) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 31.
2) P. Lenard, a. a. O., S. 660 u. Tafel. 1910.
3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 31.
4) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909.
5) P. Lenard, a. a. O., S. 660 u. Tafel. 1910.

2. Das Untersuchungsverfahren

Zusammensetzung und Bereitungsweise der Phosphore. — Für die Untersuchung standen eine große Menge von SrSAg-Phosphoren zur Verfügung, die im Jahre 1914 von Hrn. Dr. M. Mündler[1]) im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg hergestellt waren. Hr. Mündler ging bei der Bereitung seiner Phosphore von den Angaben der Herren Lenard und Klatt[2]) aus. Diese lauten für die Zusammensetzung eines gut nachleuchtenden und vorzugsweise die violette β-Bande aussendenden SrSAg-Phosphors wie folgt:

5 g SrS + 0,05 g Li_2SO_4 + 0,05 g Li_2CO_3 + 0,00031 g Ag; 10 Min. im Hempelofen geglüht, zerrieben und noch 20 Min. stark geglüht.

Hr. Mündler veränderte bei seinen in großer Zahl hergestellten Phosphoren die Menge des zugesetzten Silbers, die Höhe der Glühtemperatur und die Dauer des Glühens. So bereitete er Phosphore mit $^1/_{10}$, $^5/_{100}$, $^3/_{100}$, $^2/_{100}$, $^1/_{100}$, $^8/_{1000}$, $^6/_{1000}$, $^5/_{1000}$, $^3/_{1000}$ und $^1/_{1000}$ des oben angeführten *normalen* Metallgehalts. Geglüht wurden diese Phosphore zum größten Teile im Hempelofen bei Bunsenbrenner- oder Gebläseheizung durchschnittlich 30 Minuten lang; ein kleinerer Teil von ihnen wurde in einem elektrischen Ofen 12 Minuten lang bei 900—1100° C geglüht.

Messung der spektralen Lagen der Banden. — Die Emissionen aller untersuchten SrSAg-Phosphore wurden mit einem Spektroskop betrachtet. Sie zeigten alle die gelbe α-Bande und die violette β-Bande in verschieden großer Lichtstärke im Nachleuchten. Die α-Bande ließ auffällige Verschiebungen ihres Schwerpunktes je nach der verschiedenartigen Ausbildung ihrer Teilbanden α_1 und α_2 erkennen. Bei einigen Phosphoren konnte besonders bei hohen Temperaturen auch die rote γ-Bande im Nachleuchten beobachtet werden.

Die Temperaturlagen der Banden waren im großen und ganzen die gleichen, wie sie schon von den Herren Lenard und Klatt angegeben worden waren (vgl. B, 1).

---

1) Jetzt wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Königstuhl-Sternwarte.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 661 SrAgLi und Tab. Ii. Nr. 11. 1904.

Messung der Dauererregungsverteilungen der Banden. — Ihre Messung geschah nach dem bewährten Verfahren[1]), auf einen flächenhaft ausgebreiteten Phosphor ein Spektrum zu entwerfen und das nach der Belichtung auftretende Leuchten des Phosphors zu beobachten. Als erregende Lichtquelle wurde eine Funkenentladung unter Wasser zwischen Aluminium- und Magnesiumelektroden[2]) benutzt, die ein nahezu kontinuierliches Spektrum bis etwa 200 $\mu\mu$ lieferte. Bei der Beobachtung bei hohen Temperaturen befand sich der Phosphor auf einer elektrischen Heizvorrichtung[3]), bei der Beobachtung bei tiefen Temperaturen auf einem gekühlten Aluminiumblock in einem Quarzrohr.[4]) Die Trennung der Dauererregungsverteilungen der verschiedenen Banden erfolgte im allgemeinen mit Hilfe von farbigen Medien und kleinen Spektroskopen. Auch Beobachtung bei geänderter Temperatur, die das Auftreten einzelner Banden schwächt oder unterdrückt, wurde angewandt. Zuweilen konnte auch durch verschieden rasches Abklingen der einzelnen Banden die Trennung ihrer Dauererregungsverteilungen erreicht werden.

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Phosphore.[5]) — Hierzu diente das schon häufiger angewandte und 1921 beschriebene Verfahren.[6]) Die in dieser Untersuchung benutzten SrSAg-Phosphore besitzen Dielektrizitätskonstanten, die bei der Mehrzahl der Proben zwischen 8 und 10 schwanken. Bei einigen Phosphoren wurden auch Dielektrizitätskonstanten festgestellt, die sich um den Wert 6 bewegen, und zwar eigentümlicherweise bei allen den Phosphoren, die nach den Angaben Hrn. Mündlers im elektrischen Ofen bei Temperaturen zwischen 900° und 1100° hergestellt worden waren. Wir werden weiter unten eine Erklärung für das besondere dielektrische Verhalten dieser Phosphore geben.

---

1) Systematisch zuerst angewandt von P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 463. 1904.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63.** S. 272ff. 1920.

3) F. Schmidt, a. a. O., S. 275. 1920.

4) P. Lenard, a. a. O., S. 664. 1910.

5) Bei den äußerst zeitraubenden Messungen der Dielektrizitätskonstanten der SrSAg-Phosphore hat mir in bereitwilliger Weise Herr Dr. A. Scheifele geholfen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

6) F. Schmidt, a. a. O., S. 714. 1921.

3. Die absoluten Dauererregungsverteilungen der Silberbanden

Die Wellenlängen der Dauererregungsstellen der α-, β- und γ-Bande des Silbers im SrS wurden getrennt bei jedem Phosphor im erregenden Spektrum beobachtet und durch Division mit der Wurzel aus seiner Dielektrizitätskonstante auf absolute Wellenlängen umgerechnet. Die Tab. 2—6 zeigen die Ergebnisse. Jede Tabelle enthält die Nummer des Phosphors, die bei seiner Bereitung zugegebene Metallmenge in Bruchteilen der normalen Menge, seine Dielektrizitätskonstante und die absoluten Wellenlängen der einzelnen d-Stellen für

Tabelle 2

Normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metallgehalt	D.-K.	α-Bande Absolute Dauererregungsstellen					β-Bande Absolute Dauererregungsstellen				
M 42	n.	9,28	146	122	103	—	67	146	121	96	75	—
M 48	n.	9,12	—	124	103	—	—	—	119	99	78	—
M 10	n.	6,24	146	122	101	86	—	146	—	99	—	—
M 8	n.	6,03	—	—	—	—	—	144	123	—	—	—
M 35	n.	8,73	146	120	101	—	—	146	120	101	77	—
M 51	n.	8,71	—	125	—	—	—	—	121	—	78	—
M 49	n.	8,70	—	—	104	—	—	—	122	—	77	—
M 3	n.	5,86	149	127	—	—	—	146	—	95	—	—
M 52	n.	8,58	—	128	105	—	—	—	121	—	77	—
	Mittel der λ_0:		147	124	103	86	67	146	121	98	77	—

Tabelle 3

$^1/_{10}$-normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metallgehalt	D.-K.	α-Bande Absolute Dauererregungsstellen					β-Bande Absolute Dauererregungsstellen				
M 6	$^1/_{10}$-n.	6,30	147	—	—	—	—	147	120	—	—	—
M 66	$^1/_{10}$-n.	9,34	—	—	—	—	—	—	121	98	—	—
M 59	$^1/_{10}$-n.	9,13	—	—	—	—	71	—	119	100	—	—
M 11	$^1/_{10}$-n.	6,58	—	—	—	87	—	146	—	—	—	—
M 64	$^1/_{10}$-n.	9,04	—	—	—	—	—	—	118	100	—	—
M 9	$^1/_{10}$-n.	5,80	—	125	106	86	—	146	—	96	—	—
M 32	$^1/_{10}$-n.	8,94	150	—	100	—	—	145	119	99	78	—
M 4	$^1/_{10}$-n.	6,06	150	123	—	—	—	146	121	96	—	—
M 54	$^1/_{10}$-n.	8,72	—	122	102	—	—	—	122	97	78	—
M 63	$^1/_{10}$-n.	8,60	—	—	105	—	—	—	121	—	78	—
M 12	$^1/_{10}$-n.	5,86	146	124	—	—	—	146	121	98	—	—
M 36	$^1/_{10}$-n.	8,56	—	122	103	—	—	146	118	100	78	—
	Mittel der λ_0:		149	123	103	86,5	71	146	120	98	78	—

Tabelle 4

$^5/_{100}$ bis $^1/_{100}$-normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metallgehalt	D.-K.	α-Bande Absolute Dauererregungsstellen					β-Bande Absolute Dauererregungsstellen				
M 62	$^5/_{100}$-n.	8,99	—	—	101	—	—	—	120	100	77	—
M 26	$^5/_{100}$-n.	5,90	—	—	—	—	—	146	121	98	—	—
M 37	$^5/_{100}$-n.	8,80	—	124	99	—	—	—	121	97	77	—
M 38	$^3/_{100}$-n.	9,43	—	124	101	—	—	—	121	98	77	—
M 13	$^3/_{100}$-n.	6,06	—	—	—	—	—	146	121	100	—	—
M 74	$^2/_{100}$-n.	8,93	—	—	—	—	—	—	120	98	77	—
M 75	$^2/_{100}$-n.	8,86	—	—	101	—	—	—	121	98	78	—
M 73	$^2/_{100}$-n.	8,82	—	—	107	—	—	—	120	99	78	—
M 67	$^2/_{100}$-n.	8,51	—	—	—	—	—	—	121	101	79	—
M 47	$^1/_{100}$-n.	9,10	—	—	—	—	—	—	—	98	78	—
M 39	$^1/_{100}$-n.	8,92	—	—	—	—	—	—	121	99	77	—
M 14	$^1/_{100}$-n.	5,98	—	—	—	—	—	146	121	98	—	—
M 15	$^1/_{100}$-n.	5,92	148	126	—	—	—	147	120	95	—	—
M 25	$^1/_{100}$-n.	7,04	146	—	109	—	—	142	122	—	81	—
M 55	$^1/_{100}$-n.	8,58	—	—	—	—	—	—	121	101	77	—
M 40	$^1/_{100}$-n.	8,52	—	123	108	—	—	—	121	100	—	—
	Mittel der λ_0:		147	124	104	—	—	146	121	99	78	—

Tabelle 5

$^8/_{1000}$ bis $^1/_{1000}$-normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metallgehalt	D.-K.	α-Bande Absolute Dauererregungsstellen					β-Bande Absolute Dauererregungsstellen				
M 61	$^8/_{1000}$-n.	9,27	—	—	—	—	—	—	118	99	79	—
M 44	$^8/_{1000}$-n.	8,82	—	—	—	—	—	—	120	99	77	—
M 16	$^6/_{1000}$-n.	8,71	—	127	109	85	—	—	120	100	79	—
M 68	$^5/_{1000}$-n.	9,08	—	—	—	—	—	—	119	99	76	—
M 56	$^5/_{1000}$-n.	8,96	—	—	—	—	—	—	119	101	77	—
M 24	$^5/_{1000}$-n.	8,88	—	—	—	—	—	—	121	99	77	—
M 41	$^5/_{1000}$-n.	8,83	—	125	106	—	—	—	120	99	78	—
M 29	$^5/_{1000}$-n.	6,27	—	—	—	—	—	146	121	99	—	—
M 17	$^3/_{1000}$-n.	9,16	—	125	108	—	—	—	119	100	—	—
M 60	$^3/_{1000}$-n.	9,11	—	—	106	—	—	—	118	101	78	—
M 70	$^3/_{1000}$-n.	9,07	—	—	109	—	—	—	119	100	—	—
M 43	$^3/_{1000}$-n.	8,77	147	126	106	87	72	148	120	100	—	—
M 18	$^1/_{1000}$-n.	5,96	—	—	—	—	—	146	121	98	—	—
	Mittel der λ_0:		147	126	107	86	72	147	120	100	77	—

die betreffende Bande. Die Tab. 2—5 enthalten die absoluten Wellenlängen für die gelbe α-Bande und für die violette β-Bande des Silbers. Die *d*-Stellen der roten γ-Bande des Silbers konnten nur an vier SrSAg-Phosphoren (vgl. Tab. 6)

in der Hitze (bei 200—300° C) zwar äußerst schwach im Nachleuchten sichtbar, aber doch in ihrer spektralen Lage sicher festgestellt werden.

Tabelle 6.

Nr. des Phosphors	Metallgehalt	D.-K.	λ_0 der γ-Bande in $\mu\mu$		
M 48	n.	9,12	153	—	—
M 42	n.	9,28	154	118	—
M 9	$^1/_{10}$-n.	5,80	154	—	87
M 43	$^3/_{1000}$-n.	8,77	153	—	87
		Mittel λ_0:	153,5	118	87

Am Fuße jeder Tabelle sind die einzelnen absoluten Wellenlängen der *d*-Stellen jeder Bande des Silbers zu Mittelwerten vereinigt. Als Gesamtmittel ergeben sich

für die gelbe α-Bande: 147, 124, 104, 86, 70 $\mu\mu$,
für die violette β-Bande: 146, 121, 99, 77,5 $\mu\mu$,
für die rote γ-Bande: 153,5 118, 87 $\mu\mu$.

Die α-Bande des Silbers gehört also nach der spektralen Lage ihrer *d*-Stellen zur *dritten* Bandenart (vgl. Tab. 1), die β-Bande zur *zweiten* Bandenart und die γ-Bande zur *fünften* Bandenart.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen des Abschnittes über die Absorptionskantenserien der Silberbanden im SrS an *neuen Tatsachen* ergeben:

a) Die schon bekannten *d*-Stellen der dritten Bandenart sind durch viele Beobachtungen gesicherter als bisher in ihrer spektralen Lage festgelegt worden. *Zwei* kurzwellige *d-Stellen* sind neu aufgefunden worden, so daß jetzt von der Absorptionskantenserie der dritten Bandenart im ganzen fünf *d*-Stellen beobachtet sind.

b) Die Dauererregungsverteilung der γ-Bande des Silbers wurde zum ersten Male beobachtet. Sie gehört gemäß der Lage ihrer *d*-Stellen im Spektrum zur fünften Bandenart.

C. Herstellung und Untersuchung von Phosphoren mit kleiner Dielektrizitätskonstante

1. Die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante von Phosphoren durch Erhöhung der Glühtemperatur

Im Abschnitt A, 4 war gezeigt worden, daß allgemein Phosphore mit kleiner Dielektrizitätskonstante besonders brauchbar zur Beobachtung der Dauererregungsverteilungen sind,

weil bei kleiner Dielektrizitätskonstante die *d*-Stellen sich dichter in dem zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Spektralbereich zusammendrängen, als bei großer Dielektrizitätskonstante. Es war daher zu untersuchen, durch welche Veränderungen der Herstellungsbedingungen der Phosphore die Dielektrizitätskonstante verkleinert werden kann. Man könnte hier zunächst an einen weitgehenden Einfluß der *Art und* der *Menge der Zusatzsalze* denken. Gewiß ist ein solcher Einfluß der Zusätze auf die Dielektrizitätskonstante der Phosphore anzunehmen, aber er ist, wie sich bisher bei den vielen, von mir auf ihre Dielektrizitätskonstante untersuchten Phosphore, die sicherlich, was die *Art* des zugesetzten Salzes betrifft, sehr verschieden waren, nur verhältnismäßig klein gefunden worden. Der Grund dafür liegt jedenfalls in der geringen Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der Zusatzsalze. Auch Hr. Winawer[1]), der als erster Dielektrizitätskonstanten von Phosphoren gemessen hat, findet den Einfluß der Art und der bei der gewöhnlichen Herstellung der Phosphore in engen Grenzen geänderten Menge der Zusätze auf die Dielektrizitätskonstante nur gering. Es könnte aber sein, daß bei Zugabe von viel größeren Mengen der Zusatzsalze als bei der gewöhnlichen Herstellungsweise der Phosphore eine Verkleinerung ihrer Dielektrizitätskonstanten erreicht werden kann, zumal die Dielektrizitätskonstanten der Zusatzsalze im allgemeinen kleiner als die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore sind. Jedoch geben große Zusatzmengen, wie die Herren Lenard und Klatt[2]) bereits festgestellt haben, leicht völlige Schmelzung der Phosphormasse, was Verunreinigung des Phosphors aus den Tiegelwänden und dadurch Verminderung seines Leuchtens zur Folge hat. Auf diesem Wege eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante der Phosphore zu erreichen, würde daher wenig Erfolg versprechen.

Ein anderer Weg, die Dielektrizitätskonstante eines Phosphors zu verändern, war schon durch einige frühere Beobachtungen sichtbar gemacht worden. So konnte an Oxydphosphoren gezeigt werden, daß die *Glühtemperatur* bei der Bereitung eines Phosphors Einfluß auf die Größe seiner Di-

1) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909. S. 31.
2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 650. 1904.

elektrizitätskonstante hat.[1]) Auch CaSCuMn-Mischphosphore ergaben kleinere Dielektrizitätskonstanten als gewöhnlich, wenn sie in stärkster Hitze geglüht waren.[2]) Die im Abschnitt B in ihren Eigenschaften beschriebenen SrSAg-Phosphore besaßen mit wenigen Ausnahmen kleine Dielektrizitätskonstanten, wenn sie im elektrischen Ofen geglüht waren, größere Dielektrizitätskonstanten, wenn sie im Hempelofen geglüht waren. Man kann annehmen, daß bei den Mündlerschen Versuchen die Temperatur im Hempelofen geringer war, als in dem elektrischen Röhrenofen, wenn 900—1100° C in seinem Innern gemessen worden sind. Aus allem wäre zu schließen, daß die Höhe der Glühtemperatur die Dielektrizitätskonstante verändert.[3]) Es wurde daher zunächst der Einfluß der Glühtemperatur auf die Größe der Dielektrizitätskonstante eines Phosphors untersucht. Dazu wurden zwei Reihen normaler[4]) SrSCuLi-Phosphore hergestellt. Ihre Zusammensetzung war:

$$5\text{ g SrS} + 0{,}05\text{ g } Li_2CO_3 + 0{,}05\text{ g } Li_2SO_4 + 0{,}00012\text{ g Cu.}$$

Die eine Reihe (Phosphore Nr. S 1—5 der Tab. 7) wurde im Hempelofen 15 Minuten lang bei dunkeler Rotglut geglüht. Die andere Reihe (Phosphore Nr. S 6—10 der Tab. 7) wurde im elektrischen Ofen bei 1000—1100° C 20 Minuten lang geglüht. Sodann wurden die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore nach dem bekannten Verfahren[5]) bestimmt. Die Tab. 7 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 7

Nr. d. Phosphors	Glühtemp.	D.-K.	Nr. d. Phosphors	Glühtemp.	D.-K.
S 1	schwache Rotglut (Hempelofen)	8,75	S 6	1100° C (Elektrischer Röhrenofen)	6,38
S 2	„	9,41	S 7	1000° C	6,50
S 3	„	9,27	S 8	„	6,61
S 4	„	9,10	S 9	„	6,80
S 5	„	9,38	S 10	„	6,68

Man erkennt in der Tab. 7, daß die im Hempelofen bei niederer Temperatur geglühten Phosphore eine um durchschnitt-

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 721. 1921.
2) F. Schmidt, a. a. O., S. 368. 1924.
3) Vgl. hierzu auch Ilsemarie Schaper, Diss. Heidelberg 1927.
4) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 660 u. Tab. Ig, Nr. 9. 1904.
5) F. Schmidt, a. a. O., S. 713. 1921.

lich 25 v. H. höhere Dielektrizitätskonstante besitzen, als die bei hoher Temperatur im elektrischen Ofen geglühten Phosphore. Es ist daher als festgestellt zu betrachten, daß allgemein *durch Änderung der Glühtemperatur die Dielektrizitätskonstante* bei vollkommen gleicher Zusammensetzung der Phosphore *geändert werden kann.*

Bei der Bereitung der Phosphore in starker Hitze muß durch geeignete Wahl des Zusatzsalzes und des Grundmaterials unter allen Umständen verhindert werden, daß die Phosphore stark zusammensintern oder gar blasig werden. Durch ein allzu starkes Zusammensintern wird die Dichte eines Phosphors wesentlich erhöht, was ein Größerwerden seiner Dielektrizitätskonstante zur Folge hat.[1]) Die Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante durch Erhöhung der Dichte verdeckt dann vollständig die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante durch Temperaturerhöhung. Am übersichtlichsten werden natürlich die Versuche, wenn gleichzeitig mit der Dielektrizitätskonstantenmessung auch die Dichte des Phosphors bestimmt wird, und die erhaltenen Dielektrizitätskonstantenwerte auf die Einheit der Dichte bezogen werden.

Die Phosphore der Tab. 7 zeigten weiterhin bei Untersuchung ihrer Bandenemission das bemerkenswerte Ergebnis, daß diejenigen *Phosphore* (Phosphore S 6—10), *die bei hoher Glühtemperatur hergestellt worden waren*, in der Hauptsache *die blaue β-Bande des Kupfers* aussandten, während die gelbgrüne α-Bande nur schwach im Spektrum vorhanden war; die *bei niederer Temperatur bereiteten Phosphore* (Nr. S 1—5) jedoch zeigten die *gelbgrüne α-Bande des Kupfers* vorwiegend im Spektrum. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befunde der Herren Lenard und Klatt[2]), daß die β-Bande der SrSCu-Phosphore besonders starkes und andauerndes Glühen zu gutem Erscheinen braucht. Ein ähnliches Verhalten fanden die genannten Herren bei den SrSAg-Phosphoren. Auch hier erhielten sie die gelbe Phosphoreszenz (α-Bande, vgl. Abschnitt B) bei vorsichtigem kurzen Glühen, während bei längerem und starkem Erhitzen die Farben immer mehr in Violett (β-Bande) übergingen. Versuche an den in der vor-

1) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909. S. 35.
2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 653. 1904.

liegenden Untersuchung benutzten SrSAg-Phosphore (vgl. Abschnitt B) bestätigen dies Ergebnis, jedoch nicht mit der gleichen Auffälligkeit wie die Versuche an den beiden SrSCu-Phosphorreihen.

Bemerkenswert ist in beiden Fällen das dielektrische Verhalten der Phosphore. Sowohl beim SrSCu, als auch beim SrSAg-Phosphor kommen bei hoher Dielektrizitätskonstante andere Bandenarten zum Erscheinen als bei kleiner Dielektrizitätskonstante. Beim SrSCu-Phosphor wird bei hoher Dielektrizitätskonstante vorzugsweise die α-Bande (2. Bandenart), bei kleiner Dielektrizitätskonstante die β-Bande (4. Bandenart) emittiert; beim SrSAg-Phosphor bei großer Dielektrizitätskonstante vorzugsweise die α-Bande (3. Bandenart), bei kleiner Dielektrizitätskonstante die β-Bande (2. Bandenart) ausgesandt. Jeder einzelnen Bandenart entspricht aber, wie im Abschnitt A, 2 beschrieben ist, eine besondere Bindungsart des wirksamen Metallatoms im Zentrum, d. h. ein besonderer Aufbau des Zentrums. Es ist also hier zum ersten Male ein *Zusammenhang zwischen der Größe der Dielektrizitätskonstante eines Phosphors und dem Bau seiner Emissionszentren* ersichtlich geworden.

Im Anschluß an die Glühversuche mit Hempelofen und elektrischem Ofen, wurde auch versucht, eine sehr hohe Temperatur im Hempelofen durch Heizung mit einem Leuchtgasgebläse zu erreichen. Die Dielektrizitätskonstanten der auf diese Weise geglühten Phosphore zeigten jedoch in weiten Grenzen schwankende Werte. Es liegt dies jedenfalls an den verschiedenartigen Temperaturverhältnissen im Hempelofen während des Glühens mit einer Gebläseflamme. Einige der Phosphore besaßen verhältnismäßig kleine Dielektrizitätskonstanten. Sie wurden bei der späteren Ausmessung der Dauererregungsverteilungen benutzt. Es sind dies die Phosphore:

Nr. S 11. 3 g CaS + 0,12 g KH_2PO_4 + 0,0006 g Cu; 10 Min. lang geglüht; D.-K. = 5,82.

Nr. S 12. 6 g CaS + 0,12 g KH_2PO_4 + 0,0006 g Cu; 10 Min. lang geglüht; D.-K. = 5,06.

Nr. S 13. 3 g SrS + 0,12 g KH_2PO_4 + 0,0006 g Cu; 20 Min. lang geglüht; D.-K. = 5,89.

2. Die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante von Phosphoren durch Verlängerung der Glühdauer

Wie die Dauer des Glühens auf die Dielektrizitätskonstante der Phosphore einwirkt, zeigen die im folgenden zu beschreibenden Versuche.[1]) Es wurde in mehreren Versuchsreihen jedesmal so viel Grundmaterial, Zusatz und Schwermetall miteinander gemischt, daß die Menge zur Herstellung von fünf Phosphoren reichte. Dann wurden die einzelnen Proben nacheinander bei einer bestimmten festgehaltenen Temperatur in einem elektrischen Röhrenofen verschieden lang geglüht und die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Proben bestimmt. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zeigt die Tab. 8. Die Zusammensetzung der Phosphore dieser Reihe war: 2 g SrS + 0,2 g KH_2PO_4 + 0,00027 g Cu. Die Temperatur im elektrischen Ofen betrug 1000° C.

Die in der Tab. 8 und in den folgenden Tab. 9 und 10 angegebenen Glühdauern sind von dem Zeitpunkte ab gerechnet, an dem die ganze Masse des Phosphors im Innern des Tiegels die verlangte Temperatur des Ofens angenommen hat. Die Zeit, die vom Einsetzen des Tiegels in den Ofen bis zu diesem Zeitpunkte verstrich, die sogenannte Anglühzeit, wurde mehrmals durch besondere Versuche bestimmt und zu drei bis vier Minuten gefunden.

Tabelle 8

Nr. d. Phosphors	Glühdauer Min.	D.-K.
S 14	10	7,85
S 15	20	7,72
S 16	30	6,35
S 17	40	6,46
S 18	60	4,80

Um Metallverluste durch Verdampfung auszuschließen, wurden bei der zweiten Versuchsreihe mit der Glühdauer wachsende Metallmengen dem Grundmaterial hinzugefügt. Die Phosphore dieser Reihe hatten die folgende Zusammensetzung:

1) Die Herstellung der zu diesen Versuchen verwendeten Phosphore, die Messung ihrer Dielektrizitätskonstanten und die Ermittelung ihrer Dauererregungsverteilungen hat Herr Dr. H. Steyer unter meiner Leitung ausgeführt. Es sei ihm auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

2 g CaS + 0,2 g KH_2PO_4 + der in der Tab. 9 angegebenen Kupfermenge. Die Temperatur im elektrischen Ofen war 1000° C. Die Tab. 9 zeigt die Ergebnisse der Dielektrizitätskonstantenmessung.

Tabelle 9

Nr. d. Phosphors	Kupfermenge	Glühdauer Min.	D.-K.
S 19	0,00018 g	5	6,24
S 20	0,00024 g	10	6,07
S 21	0,0003 g	15	5,91
S 22	0,0003 g	20	5,81
S 23	0,0003 g	30	5,46

Eine dritte Versuchsreihe zeigte die in der Tab. 10 angegebenen Ergebnisse. Die Zusammensetzung der Phosphore war: 2 g SrS + 0,2 g NaF + 0,0008 g Cu. Die Temperatur im elektrischen Ofen betrug 800° C.

Tabelle 10

Nr. d. Phosphors	Glühdauer Min.	D.-K.
S 24	5	8,46
S 25	10	7,16
S 26	15	6,24
S 27	20	5,76
S 28	30	5,59

Die drei Versuchsreihen ergeben übereinstimmend die Tatsache, daß eine Verlängerung der Glühdauer die Dielektrizitätskonstante der CaSCu- und der SrSCu-Phosphore wesentlich verkleinert. Erhöhung der Glühtemperatur (vgl. C, 1) und Verlängerung der Glühdauer wirken also im gleichen Sinne. Ob der Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Dielektrizitätskonstante in gleicher Weise auch bei Phosphoren anderer Zusammensetzung, wie die hier benutzten, vorhanden ist, ist nicht weiter untersucht worden.

3. Die absoluten Dauererregungsverteilungen der Kupferbanden

Die Dauererregungsverteilungen der Banden aller in den Abschnitten C, 1 und C, 2 beschriebenen Phosphore wurden ermittelt und auf absolute Wellenlängen umgerechnet. Die

Tab. 11 enthält die Ergebnisse. Sie zeigt die absoluten Wellenlängen der *d*-Stellen für die α-, β- und γ-Bande des Kupfers. Die einzelnen Phosphore sind nach kleiner werdenden Dielektrizitätskonstanten angeordnet, um die im Abschnitt A, 4 besprochenen und in der Fig. 1 dargestellten Verhältnisse über

Tabelle 11

Nr. des Phosphors	D.-K.	Absolute Wellenlängen in $\mu\mu$ α-Bande					Absolute Wellenlängen in $\mu\mu$ β-Bande					Abs. Wellenlängen in $\mu\mu$ γ-Bande		
S 2	9,41	79	98	119	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 5	9,38	74	101	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 3	9,27	79	99	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 4	9,10	76	99	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 1	8,75	77	98	121	146	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 24	8,46	—	101	123	—	—	—	113	137	—	—	—	—	—
S 14	7,85	—	—	120	146	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 15	7,72	—	100	—	—	—	—	—	132	—	—	—	—	150
S 25	7,16	—	103	119	—	—	—	—	138	—	—	—	—	—
S 9	6,80	—	—	121	—	—	92	114	136	—	—	—	—	—
S 10	6,68	—	—	—	—	—	92	114	136	—	—	—	—	—
S 8	6,61	—	—	—	—	—	91	115	136	—	—	—	—	—
S 7	6,50	—	—	—	—	—	92	115	137	—	—	—	—	—
S 17	6,46	—	100	122	—	—	—	—	136	—	—	—	—	153
S 6	6,38	—	—	—	—	—	91	—	137	—	—	117	—	—
S 16	6,35	—	—	122	148	—	—	114	135	160	—	—	—	—
S 19	6,24	—	—	—	—	—	—	113	132	—	—	—	—	153
S 26	6,24	—	—	—	—	—	—	114	136	—	—	—	—	—
S 20	6,07	—	—	—	—	—	—	115	137	163	—	—	—	—
S 21	5,91	—	—	—	—	—	—	114	136	162	—	—	—	—
S 13	5,89	—	—	121	146	—	—	114	—	—	—	—	—	—
S 11	5,82	—	—	—	—	174	—	—	137	—	185	—	—	—
S 22	5,81	—	—	—	—	—	—	—	135	161	—	—	—	—
S 27	5,76	—	—	122	146	—	—	112	—	—	—	—	—	—
S 28	5,59	—	—	—	148	172	—	—	133	—	—	—	—	—
S 23	5,46	—	—	121	—	173	—	112	137	—	—	—	—	—
S 12	5,06	—	—	—	146	173	—	—	—	—	—	—	—	—
S 18	4,80	—	—	124	—	—	—	—	—	—	183	—	—	152
Mittelwerte d. λ_0:		77	100	121	146	173	92	114	136	161	184	117	—	152
		α-Bande					β-Bande					γ-Bande		

die Möglichkeit des Auftretens kurzwelliger oder langwelliger *d*-Stellen deutlich zu machen. Am Fuße der Tab. 11 sind die Mittelwerte der absoluten Wellenlängen für die drei Kupferbanden ausgerechnet. Man findet für die α-Bande:

$$\lambda_0 = 77,\ 100,\ 121,\ 146,\ 173\ \mu\mu.$$

Die spektrale Anordnung dieser *d*-Stellen stimmt mit denen der 2. Bandenart überein (vgl. Tab. 1).

Für die β-Bande:

$$\lambda_0 = 92,\ 114,\ 136,\ 161,\ 184\,\mu\mu.$$

Ihre spektrale Lage stimmt mit den d-Stellen der 4. Bandenart überein. Die langwellige d-Stelle bei $184\,\mu\mu$ ist neu gefunden.

Endlich für die γ-Bande

$$\lambda_0 = 117 \text{ und } 152\,\mu\mu$$

in Übereinstimmung mit absoluten Wellenlängen der fünften Bandenart.

An neuen Tatsachen sind im Abschnitt C gefunden worden:

a) Durch Erhöhung der Glühtemperatur und Verlängerung der Glühdauer bei der Bereitung der CaSCu- und SrSCu-Phosphore werden ihre Dielektrizitätskonstanten verkleinert.

b) Das bevorzugte Auftreten bestimmter Bandenarten eines wirksamen Metalls hängt mit der Größe der Dielektrizitätskonstante des Phosphors zusammen.

c) Die vierte Bandenart besitzt eine langwellige absolute d-Stelle bei $184\,\mu\mu$.

D. Die Absorptionskantenserien aller bekannten Bandenarten der Erdalkaliphosphore

1. Übersicht über die bis jetzt gefundenen Absorptionskantenserien

Die Untersuchungen der Abschnitte B und C lieferten neues Beobachtungsmaterial für die Bandenarten und Absorptionskantenserien der Sulfidphosphore. Die hierbei gefundenen Werte für die absoluten Wellenlängen der d-Stellen einer jeden Bandenart sind mit den früher gefundenen und in der Tab. 1 aufgeführten Werten zu Mittelwerten vereinigt und in der Tab. 12 nach dem derzeitigen Stande der Beobachtung zusammengestellt. Hinzugefügt sind in der Tab. 12 auch die Absorptionskantenserien der Oxyd- und Selenidphosphore, deren absolute Wellenlängen einer früheren Untersuchung[1]) entnommen sind.

In der Zusammenstellung der Banden der Sulfidphosphore, die zu den einzelnen Bandenarten gehören (Spalte 2 der Tab. 12) sind einige Banden mit einem Stern bezeichnet, wie Ni α, β und γ und Mn β. Von diesen Banden sind nur einige Dauererregungsstellen ohne die Dielektrizitätskonstanten der be-

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 725. Tab. 5. 1921.

Tabelle 12

Bandenarten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore nach dem Stande der Beobachtung vom Jahre 1927

Banden-art	Sulfidphosphore							Oxydphosphore					Selenidphosphore		
	Banden, bei denen die Serie beob. wurde	Wellenlängen in $\mu\mu$						Banden, bei denen die Serie beob. wurde	Wellenlängen in $\mu\mu$				Banden, bei denen die Serie beob. wurde	Wellenlängen in $\mu\mu$	
I.	Bi α, Ni β*, Mn β*	77	113	147	—	—	—	Bi α	106	142	—	—	—	—	—
II.	Cu α, Mn α, Zn α, Pb β, Ag β, Bi β, Ni α*	77,5	99	121	146	173,5	—	Cu α, Pb β, Mn α	80	100	123	147	Zn α, Bi β	122	145
III.	Pb α, Ag α	70	86	104	124	147	—	Pb α	103	125	146	—	Pb α	142	—
IV.	Cu β, Ni γ*	78	93	113	136	160	184	Cu β	97	—	134	—	—	—	—
V.	Cu γ, Ag γ, Pb γ, Zn δ	87	100	118	136	154	—	Cu γ, Pb γ	100	119	137	154	—	—	—

treffenden Phosphore und daher nicht die absoluten Dauererregungsstellen bisher bestimmt worden. Man kann aber auch unmittelbar aus den gemessenen sichtbaren Dauererregungsstellen angeben, zu welcher Art diese Banden gehören, und zwar auf folgende Weise: Für CaSNi β sind die Wellenlängen 360 $\mu\mu$ und 250 $\mu\mu$ gemessen worden.[1]) Gehört der Phosphor der ersten Bandenart an, so muß das Verhältnis $360 : 250 = 1{,}44$ der Wellenlängen dieser Dauererregungsstellen übereinstimmen mit dem Verhältnis der absoluten Wellenlängen der entsprechenden (durch eine angenäherte Dielektrizitätskonstante aufsuchbaren) Dauererregungsstellen von Bi α (vgl. Tab. 12) $113 : 77 = 1{,}46$. Die Übereinstimmung der beiden Verhältniszahlen zeigt, daß damit Ni β ebenfalls in die erste Bandenart gehört. Dasselbe läßt sich auch für CaSMn β nachweisen. Für die CaSNi γ-Bande sind Dauererregungsstellen bei 385 $\mu\mu$ und 320 $\mu\mu$ gemessen, und es ist $385 : 320 = 1{,}20$, während die absoluten Wellenlängen der vierten Bandenart (vgl. Tab. 12) $113 : 93 = 1{,}21$ geben. Die Ni γ-Bande gehört also zur vierten Bandenart. Auf ähnliche Weise läßt sich die Ni α-Bande in die zweite Bandenart einordnen. Diese hier vielleicht etwas unsicher erscheinenden Einordnungen der Nickelbanden und der Mn β-Bande in die einzelnen Bandenarten erhalten eine wesentliche Stütze durch die Untersuchungen über das magnetische Verhalten der betreffenden Phosphore[2]), welches gleiche Wertigkeit *der* Banden festzustellen erlaubte, die in die gleiche Art gehören.[3])

Ein Vergleich der Absorptionskantenserien jeder Bandenart der Sulfidphosphore mit denen der Oxydphosphore zeigt, daß beide Phosphorgattungen wohl gleichartige Absorptionskantenserien aufweisen, daß jedoch die spektralen Lagen ihrer Glieder mehr oder minder viel gegeneinander verschoben sind.

---

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., Tafel. 1904.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78, S. 518 u. 524. 1925.

3) Durch ein ähnliches Verfahren wie bei den Nickelbanden könnten auch die Banden des Antimon, deren Dauererregungsverteilungen schon von den Herren Lenard und Klatt gemessen worden sind, in die einzelnen Bandenarten eingeordnet werden. Ich habe unterlassen, dies hier zu tun, da eine besondere Untersuchung über diese Banden im Radiologischen Institut im Gange ist. (Dissertation Ilsemarie Schaper.)

2. Bestimmung der Serienformeln und Zeichnung der Serien

Man kann aus den in der Tab. 12 aufgezeichneten Wellenlängen der Glieder der Absorptionskantenserien jeder Bandenart und Phosphorgattung leicht nach einem schon früher beschriebenen Verfahren[1]) die Konstante K der Gleichung $\nu_n = K \cdot 1/n^2$ (vgl. Abschnitt A, 8) für jede Serie berechnen und gleichzeitig diejenigen ganzen Zahlen n bestimmen, die für die beobachteten absoluten Wellenlängen der einzelnen Serienglieder gelten. Das Verfahren besteht darin, daß man einfach diejenige Folge der ganzen Zahlen (n) sucht, für die $n^2\,\nu$ konstant wird. Tut man dies, so erhält man für die folgenden Serienformeln für jede Bandenart in den drei Phosphorgattungen.

a) *Sulfidphosphore.*

Für die *erste* Bandenart:

$$\nu = 130 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 6,\ 7,\ 8 \text{ beobachtet}).$$

Für die *zweite* Bandenart:

$$\nu = 248 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 8,\ 9,\ 10,\ 11,\ 12 \text{ beobachtet}).$$

Für die *dritte* Bandenart:

$$\nu = 348{,}5 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 9,\ 10,\ 11,\ 12,\ 13 \text{ beobachtet}).$$

Für die *vierte* Bandenart:

$$\nu = 318 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 9, 10, 11, 12, 13 \text{ und } 14 \text{ beobachtet}).$$

Für die *fünfte* Bandenart läßt sich nach dem oben geschilderten Verfahren eine Konstanz der $n^2\,\nu$ für eine bestimmte Zahlenfolge *nicht* erreichen. Was kann die Ursache für dieses Versagen der bei den anderen Bandenarten gut bewährten Serienformel sein? Zur Aufklärung ist es nötig, sich die Eigenschaften der in der fünften Bandenart vereinigten Banden näher anzusehen. Zu ihr gehören in der Hauptsache die γ-Banden der Metalle Cu, Pb und Ag.

Was das *Erscheinen dieser Banden bei verschiedenen Temperaturen* anlangt, so finden die Herren Lenard und Klatt[2]), daß die γ-Bande des Kupfers im CaS (Schwerpunkt bei etwa 620 $\mu\mu$) und im SrS (Schwerpunkt bei etwa 610 $\mu\mu$) sowohl in der Kälte (-180^0 C) als auch in der Hitze ($+200^0$ C)

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 378 u. Tab. 10. 1924.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 430 u. 437. 1904.

vergrößerte Intensität annimmt. Das gleiche gilt für die γ-Bande des Bleies im CaS (Schwerpunkt bei etwa 600 $\mu\mu$) und für die γ-Bande des Silbers im SrS (Schwerpunkt bei etwa 620 $\mu\mu$).[1]) Auch im ZnS zeigt die γ-Bande des Kupfers (Schwerpunkt bei etwa 560 $\mu\mu$) vollkommen analoge Temperatureigenschaften wie in den Erdalkalisulfiden.[2]) Die vergrößerte Intensität der γ-Banden sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze läßt vermuten, daß es sich nicht um eine Bande am langwelligen Ende des sichtbaren Spektrums handelt, sondern daß deren zwei vorhanden sind, von denen die eine bei hohen Temperaturen, die andere bei tiefen Temperaturen am besten sichtbar wird. In der Tat konnte Hr. Tomaschek[3]) bei der roten Emission des Kupfers im ZnS zwei Banden unterscheiden, eine γ-Bande bei 570 $\mu\mu$, die von -180^0 C bis etwa $+200^0$ C im Nachleuchten sichtbar ist, und eine δ-Bande bei 600 $\mu\mu$, die nur bei tiefen Temperaturen (-60^0 bis -170^0 C) im Spektrum erscheint.

Was die Dauererregungsverteilungen dieser γ-Banden anlangt, so haben die Herren Lenard und Klatt[4]) bei den γ-Banden des Kupfers und des Bleies zunächst nur je eine Dauererregungsstelle beobachtet. Hr. Lenard[5]) hat dann später für die γ-Banden des Kupfers im CaS drei d-Stellen aufgefunden, deren absolute Wellenlängen mit denjenigen der Tab. 12 ungefähr übereinstimmen. Frl. Gerard[6]), die die Emissionen des Kupfers in den Erdalkalisulfiden besonders eingehend untersuchte, fand für die γ-Bande des Kupfers fünf d-Stellen mit nahezu den gleichen absoluten Wellenlängen, wie sie in Tab. 12 für die fünfte Bandenart aufgeführt sind. Auch Cu-Mn-Mischphosphore[7]) zeigten dieselben absoluten d-Stellen für die γ-Bande des Kupfers. In der vorliegenden Untersuchung aber wurden bei der γ-Bande des Silbers nur drei absolute d-Stellen (vgl. Tab. 6) bei 154, 118 und 87 $\mu\mu$, bei der γ-Bande des Kupfers in der Hitze deren zwei bei 152 und 117 $\mu\mu$ beobachtet. In den letzteren beiden Fällen sind

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 433 u. 443. 1904.
2) P. Lenard, a. a. O., S. 653. 1910.
3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 203. 1921.
4) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., Tafel. 1904.
5) P. Lenard, a. a. O., S. 660. 1910.
6) K. Gerard, Diss. Heidelberg 1921, gedruckt 1925. S. 65. Tab. 13.
7) F. Schmidt, a. a. O., S. 376, Tab. 8. 1924.

absolute d-Stellen zu einer Verteilung vereinigt, die man aus der bisher beobachteten Verteilung der γ-Banden erhält, wenn man eine d-Stelle nicht mit der nächstfolgenden, sondern mit der übernächsten im Spektrum zusammenfaßt. Man hat auch hier den Eindruck, als ob die γ-Emission der Phosphore in zwei Banden zerfalle, von denen die eine absolute d-Stellen bei 154, 118 und 87 $\mu\mu$, die andere bei 136 und 100 $\mu\mu$ besitzt (vgl. Tab. 12).

Wenn man diese Trennung der γ-Emission der Phosphore in zwei Banden beibehält und auf jede ihrer Dauererregungs-

Tabelle 13

λ_0 $\mu\mu$	ν $\sec^{-1}\cdot 10^{15}$	n	$n^2\nu\cdot 10^{15}$	n	$n^2\nu\cdot 10^{15}$	n	$n^2\nu\cdot 10^{15}$
87	3,45	5	86,3	6	124,2	7	169
118	2,54	6	91,4	7	124,5	8	163
154	1,95	7	95,5	8	124,8	9	158

verteilungen die bekannte Serienformel $\nu = K\cdot 1/n^2$ anwendet, erhält man das überraschende Ergebnis, daß jetzt die Konstanz der $n^2\,\nu$ für eine bestimmte Zahlenfolge in aller Strenge erfüllt ist. Die Tab. 13 zeigt die Konstanz der $n^2\,\nu$ für die absoluten d-Stellen 154, 118 und 87 $\mu\mu$ der einen Bande, und die Tab. 14 die Konstanz der $n^2\,\nu$ für die absoluten d-Stellen 136 und 100 $\mu\mu$ der anderen Bande.

Tabelle 14

λ_0 $\mu\mu$	ν $\sec^{-1}\cdot 10^{15}$	n	$n^2\nu\cdot 10^{15}$	n	$n^2\nu\cdot 10^{15}$	n	$n^2\nu\cdot 10^{15}$
100	3,00	5	75,0	6	108	7	147
136	2,21	6	79,6	7	108	8	141

Für die Absorptionskantenserie der einen γ-Bande, die vermutlich bei allen Temperaturen und besonders in der Hitze sichtbar wird, erhält man die Serienformel:

$$\nu = 124\cdot 10^{15}\cdot\frac{1}{n^2}\ (n = 6,\ 7,\ 8 \text{ beobachtet}).$$

Für die Absorptionskantenserie der zweiten Bande, die vermutlich am besten in der Kälte erscheint, erhält man die Serienformel:

$$\nu = 108\cdot 10^{15}\cdot\frac{1}{n^2}\ (n = 6,\ 7 \text{ beobachtet}).$$

Es ist somit aus der Beobachtung der Dauererregungsverteilungen der Banden der Phosphore eine neue *sechste* Bandenart erschlossen. Welche Banden zu dieser neuen Bandenart gehören, entzieht sich mangels genügender Anhaltspunkte zurzeit der Beurteilung.

Bei einem Vergleich der Konstanten K der Serienformeln der sechs Bandenarten fällt auf, daß die Konstante der fünften Bandenart (124) in einem einfachen zahlmäßigen Zusammenhang mit der Konstante der zweiten Bandenart (248) steht; sie unterscheiden sich beide nur durch den Faktor 2. Da die Konstante K die Bandenart und somit, wie im Abschnitt A, 2 dargestellt, die Bindungsart des leuchtfähigen Metallatoms in den Phosphoreszenzzentren charakterisiert, läßt obige einfache Beziehung auch auf einen einfachen Zusammenhang in der Bindungsart der Metallatome in den Zentren der zweiten und fünften Bandenart schließen. Die zweite Bandenart enthält vorzugsweise die *Hauptbanden* der Metalle (z. B. Cu α), der fünften Bandenart schrieben wir die Hitzebanden derselben Metalle zu (z. B. Cu γ). Es ist daher *in den Dauererregungsverteilungen ein einfacher Zusammenhang zwischen den Hauptbanden und den Hitzebanden ersichtlich.* Ein Zusammenhang, wenn auch ganz anderer Art, zwischen den Hauptbanden und den Hitzebanden der Phosphore ist auch schon von Herrn Lenard[1]) festgestellt worden. Er findet, daß die Gipfel der Ausleuchtungsverteilung der Hitzebanden mit den Gipfeln der Tilgungsverteilung der zugehörigen Hauptbanden übereinstimmen.

b) *Oxydphosphore.*

Für die *erste* Bandenart:

$$\nu = 103 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 6 \text{ u. } 7 \text{ beobachtet}).$$

Für die *zweite* Bandenart:

$$\nu = 243 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 8,\ 9,\ 10 \text{ u. } 11 \text{ beobachtet}).$$

Für die *dritte* Bandenart:

$$\nu = 293 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 10,\ 11 \text{ u. } 12 \text{ beobachtet}).$$

---

1) P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 8. S. 74. 1918.

Für die *vierte* Bandenart:

$$\nu = 316 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 10 \text{ u. } 12 \text{ beobachtet}).$$

Für die *fünfte* Bandenart:

$$\nu = 124 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 7 \text{ u. } 8 \text{ beobachtet}).$$

Für die *sechste* Bandenart:

$$\nu = 108 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 6 \text{ u. } 7 \text{ beobachtet}).$$

Auch für die Oxydphosphore ist eine Trennung der bisher beobachteten Absorptionskantenserie der fünften Bandenart in zwei Serien am Platze, da die beobachteten absoluten d-Stellen der fünften Bandenart bei den Oxydphosphoren fast die gleiche Lage im Spektrum haben, wie die der fünften Art bei den Sulfidphosphoren.

c) *Selenidphosphore.*

Für die *zweite* Bandenart:

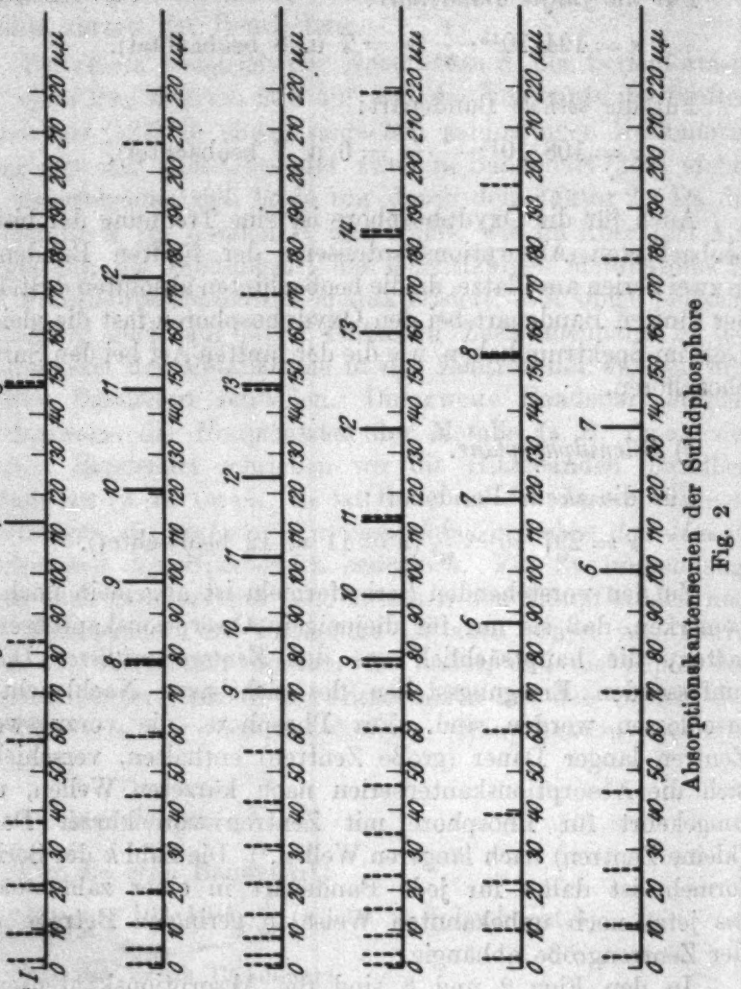
$$\nu = 297 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \; (n = 11 \text{ u. } 12 \text{ beobachtet}).$$

Zu den vorstehenden Serienformeln ist allgemein noch zu bemerken, daß sie nur für diejenigen Absorptionskantenserien gelten, die hauptsächlich aus den *Zentren mittlerer Dauer* umfassenden Erregungsstellen des sichtbaren Nachleuchtens erschlossen worden sind. Für Phosphore, die vorzugsweise Zentren langer Dauer (große Zentren) enthalten, verschieben sich die Absorptionskantenserien nach kürzeren Wellen, und umgekehrt für Phosphore mit Zentren von kurzer Dauer (kleine Zentren) nach längeren Wellen.[1]) Die Zahl k der Serienformeln ist daher für jede Bandenart in einer zahlenmäßig bis jetzt noch unbekannten Weise in geringem Betrage von der Zentrengröße abhängig.

In den Figg. 2 und 3 sind die Absorptionskantenserien der Sulfidphosphore und der Oxydphosphore nach Art der Linienserien gezeichnet. Ausgezogene Linien geben die spektralen Lagen der beobachteten Glieder jeder Serie an, gestrichelte Linien die Lagen der nach den Serienformeln be-

1) P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. A 8 S. 29. 1918 und E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 109. 1923.

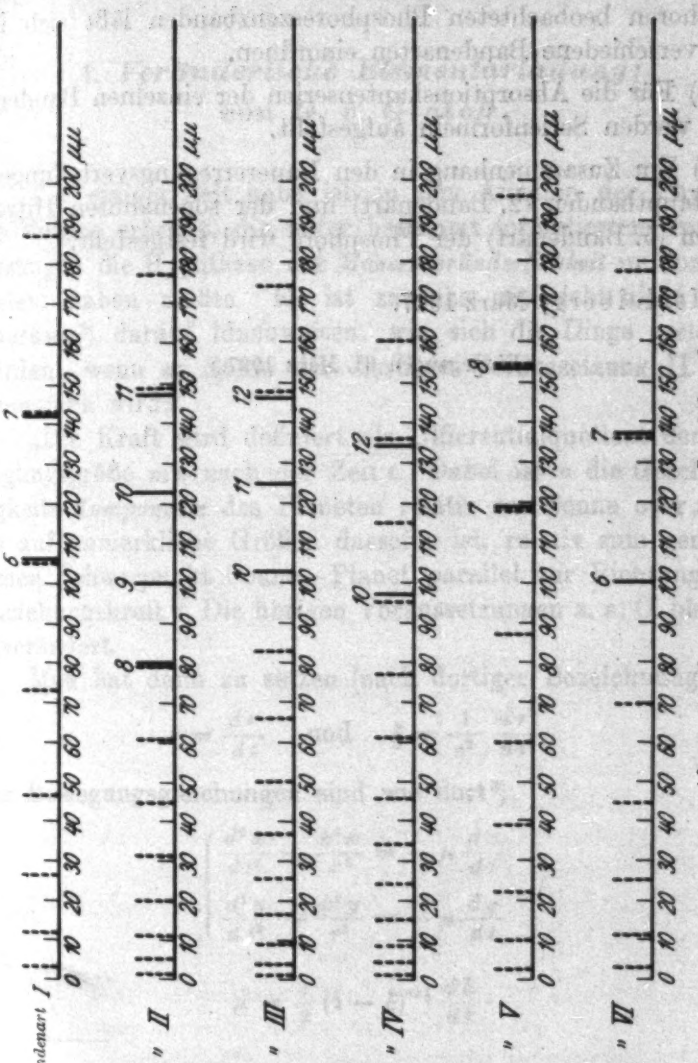
rechneten Glieder. Alle Serienglieder sind nach den kurzen Wellenlängen hin bis zur Seriengrenze eingetragen; nach den langen Wellen hin ist jeweils nur ein Glied der Serie, das länger-



Absorptionskantenserien der Sulfidphosphore
Fig. 2

wellig ist, als das längstwellig beobachtete, nach der Formel berechnet und eingetragen. Man sieht aus den Figuren, daß die nach den Formeln berechneten und die beobachteten Serien-

glieder im großen und ganzen übereinstimmen. Nur bei den kurzwelligst beobachteten Gliedern sind mehr oder minder starke Abweichungen in den spektralen Lagen vorhanden.



Absorptionskantenserien der Oxydphosphore
Fig. 3

Dies liegt daran, daß diese Glieder bei Aufstellung der Formeln unberücksichtigt geblieben sind, weil ihre Beobachtung an dem kurzwelligen Ende des erregenden Spektrums (etwa 200 $\mu\mu$ beim Mg-Wasserfunken) bisher noch recht unsicher ist.

Kurz zusammengefaßt enthält der Abschnitt D das Folgende:

a) Der größte Teil der bisher bei den Sulfid- und Oxydphosphoren beobachteten Phosphoreszenzbanden läßt sich in *sechs* verschiedene Bandenarten einordnen.

b) Für die Absorptionskantenserien der einzelnen Bandenarten werden Serienformeln aufgestellt.

c) Ein Zusammenhang in den Dauererregungsverteilungen der Hauptbanden (2. Bandenart) und der sogenannten Hitzebanden (5. Bandenart) der Phosphore wird festgestellt.

Heidelberg, März 1927.

(Eingegangen 31. März 1927.)

4. *Veränderliche Elementarladung;* *von G. v. Gleich*

Vor einiger Zeit habe ich in den Annalen der Physik[1]) die Folgen erörtert, die unter bestimmt formulierten Voraussetzungen die Hypothese der *Massenveränderlichkeit* im Sonnensystem haben müßte. Es ist zunächst vielleicht nicht ohne Interesse[2]) darauf hinzuweisen, wie sich die Dinge gestalten würden, wenn an Stelle der dortigen Voraussetzung II. angenommen wird:

„Die Kraft wird definiert als Differentialquotient der Bewegungsgröße mv nach der Zeit t. Dabei ist v die Geschwindigkeits-*Komponente* des Planeten relativ zur Sonne oder, was bis auf unmerkliche Größen dasselbe ist, relativ zum gemeinsamen Schwerpunkt Sonne—Planet parallel zur Richtung der Anziehungskraft." Die übrigen Voraussetzungen a. a. O. bleiben unverändert.

Man hat dann zu setzen (nach dortiger Bezeichnung)

$$(1) \qquad v = \frac{dr}{dt} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{1}{c^2}\frac{dr^2}{dt^2}.$$

Die Bewegungsgleichungen sind wie dort[3])

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2} + \dfrac{k^2x}{r^3} = -\mu\dfrac{dx}{dt} \\ \dfrac{d^2y}{dt^2} + \dfrac{k^2y}{r^3} = -\mu\dfrac{dy}{dt} \end{cases}$$

mit

$$(3) \qquad \mu = \frac{1}{2}(1-\xi)^{-1}\frac{d\xi}{dt}.$$

---

1) G. v. Gleich, Ann. d. Phys. 78. S. 498. 1925.

2) Das Galileische Grundgesetz, wonach die Kraft $K = m\dfrac{dv}{dt}$ ist, setzte nämlich ursprünglich voraus, daß der Kraftvektor und der Geschwindigkeitsvektor dieselbe Richtung haben müßten.

3) G. v. Gleich, a. a. O. S. 500. Formel (3).

Am einfachsten ist es, die dortige zweite Methode (a. a. O. S. 503) anzuwenden. Es ist aber jetzt

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{c^2}\,\frac{dr}{dt}\,\frac{d^2r}{dt^2},$$

d. h. in der notwendigen und hinreichenden Näherung analog wie dort

$$\mu = \frac{e^3 k^3}{c^3 r^2 \sqrt{p}} \sin w \cdot \cos w, \tag{4}$$

worin w die wahre Anomalie des Planeten bedeutet, insofern man die positive x-Achse nach dem Perihel hin wählt. Setzt man (4) in die Komponenten der störenden Kraft

$$R = -\mu \frac{dr}{dt} \quad \text{und} \quad S = -\mu r \frac{dw}{dt} \tag{5}$$

ein, so erhält man durch einfache Rechnung als Störungsformel für das Perihel $\bar{\omega}$

$$\frac{d\bar{\omega}}{dw} = -2e\,\frac{k^2}{c^2 p}(\cos w - \cos^3 w). \tag{6}$$

Dies entspricht einer kleinen, fast unmerklichen periodischen Störung des Perihels, aber keiner säkularen. Denn die Integration von (6) zwischen 0 und 2π gibt Null.

Ob indessen die Annahme III des früheren Aufsatzes[1]) der Wirklichkeit entspricht, ob also in der Tat auch im Sonnensystem, im Gravitationsfelde die bekannte Beziehung

$$m = m_0(1-\beta^2)^{-1/2} \text{ mit } \beta = \frac{v}{c} \tag{7}$$

gilt, was ziemlich allgemein angenommen wird, das wissen wir keineswegs mit voller Sicherheit.

Die bekannte Hasenöhrlsche Formel für die Energie

$$E = Mc^2 \tag{8}$$

(M Masse, c Lichtgeschwindigkeit)

war ja zunächst nur für das Lichtquant aufgestellt. Daß sie für sämtliche Arten der Energie gelten soll, ist eigentlich nur eine, wenn auch sehr bestechende Hypothese, die zunächst nur für Fälle innerhalb der Elektrodynamik angenommen wurde, d. h. da, wo es sich um bewegte elektrisch geladene Massen (α-Strahlen) oder freie Elementarladungen (β-Strahlen) handelt.

1) a. a. O. S. 499.

Ob sie aber auch in allen anderen Fällen — nicht geladene Körper —, wenn die Geschwindigkeit nicht gleich der Lichtgeschwindigkeit c ist und auch wenn elektrodynamische oder Lichtwirkungen gar nicht in Frage kommen, anwendbar bleibt, das müßte erst durch einwandfreie Versuche bewiesen werden. Sie dürften allerdings wegen der Kleinheit des Effekts praktisch versagen. Es ist aber an und für sich recht unwahrscheinlich, daß z. B. im Ausdruck der Energie eines Geschosses die Lichtgeschwindigkeit, wenn auch nur in den Gliedern höherer Ordnung, als Parameter auftreten sollte.

Das Experiment, und auf dieses allein muß es schließlich ankommen, verbürgt lediglich den *Quotienten* e/m als eine wohl definierte Funktion der Translationsgeschwindigkeit v des Elektrons. Es darf als erwiesen gelten, daß der Ausdruck

$$\frac{e}{m} = \left(\frac{e}{m}\right)_0 \sqrt{1-\beta^2}, \tag{9}$$

worin $\left(\frac{e}{m}\right)_0$ der Wert von $\frac{e}{m}$ für $\beta = 0$ ist, die Beobachtungen mit der bisher erreichbaren Genauigkeit vollkommen befriedigend darstellt.

Wohl nur deshalb, weil man bei nicht bewegten oder bei langsam bewegten geladenen Körpern e immer von demselben Betrage fand, hat man ohne weiteres der Elementarladung e *absolute* Konstanz zugeschrieben, wie man dies übrigens früher, ehe man schnell bewegte Elektronen kennen gelernt hatte, ohne den geringsten Zweifel der Masse m gegenüber getan hat.

Nun fragt sich, ob nicht die umgekehrte Hypothese[1]) Berechtigung hat: „Die Masse m des Elektrons ist konstant, dagegen ist seine Ladung, oder vielleicht genauer der Betrag der Wechselwirkung zwischen ihr und einem elektrischen oder einem magnetischen Felde, eine Funktion der Translationsgeschwindigkeit v", d. h.

$$m = \text{const.}, \quad e = e_0 \sqrt{1-\beta^2}, \tag{10}$$

worin e_0 die Elementarladung im Ruhezustande ist. Die Formel (10) würde, soweit ich es überblicke, dasselbe leisten

1) Von sehr geschätzter Seite erfahre ich nachträglich, daß die Alternative, ob e oder m veränderlich ist, auch in dem Lehrbuch von K. Hahn, Grundriß der Physik II, S. 279. 2. Aufl. 1924 angeschnitten wird.

wie (7) und dürfte den Beobachtungen schwerlich widersprechen. Eigentlich erscheint es verstandesmäßig einleuchtender, anzunehmen, daß für $v \to c$ die Ladung oder „Quasi-Ladung" nach der Null strebt, als die Annahme, daß in diesem Falle die Masse m nach Unendlich streben sollte. Denn ganz allgemein befriedigt ein Grenzübergang nach Null das Denkvermögen mehr als ein solcher nach dem sogenannten Unendlichen. An der atomistischen Theorie der Elektrizität würde dadurch nichts geändert. An sich ist es annehmbarer, daß schnelle Bewegung Ladung „verzehren" oder doch irgendwie paralysieren könnte; statt daß sie Masse „vermehren", d. h. eigentlich neu schaffen sollte. Es ist logisch erträglicher, die Veränderlichkeit mit der Geschwindigkeit der elektrischen Ladung, statt der Masse zuzuschieben. Denn während man durch Jahrhunderte gewohnt war, die letztere als absolute Konstante anzusehen, dürfen wir doch wohl die elektrische Ladung letzten Endes als irgendeine verwickelte Bewegung (Rotation?) des Elektrons oder seiner noch weit kleineren Bestandteile auffassen, die durch die Translationsbewegung sehr wohl beeinflußt werden könnte. Daß wir mit dem Elektron noch lange nicht beim „Kleinsten" angekommen sein dürften, scheint schon der Umstand zu beweisen, daß die Ausdehnung eines Atomkerns erheblich geringer ist als die eines Elektrons.

Nun hat schon 1888 Heaviside[1]) die Theorie aufgestellt, daß die elektrischen Kraftlinien eines bewegten geladenen Körpers sich mit zunehmender Bewegung immer mehr gegen diejenige Ebene hin häufen, die auf der Bewegungsrichtung senkrecht steht. Die Niveauflächen der Feldstärke des bewegten Körpers werden an Stelle von Kugeln immer mehr abgeplattete Rotationsellipsoide. Es ist unnötig darüber zu diskutieren, ob es sich dabei um eine absolute Realität, oder nur um ein „Als ob" handelt[2]), aber es liegt sehr nahe, in

1) O. Heaviside, Phil. Mag. 25 u. 26; ich zitiere nach dem sehr übersichtlichen Buche Franz Wolf, „Die schnell bewegten Elektronen", 1925; vgl. indessen Enz. Math. Wiss. 5, 2. S. 174, wo auf Phil. Mag. 27. S. 324. 1889; Electr. Papers 2. S. 504 u. Electrom. Theory 1. S. 269 verwiesen ist.

2) Die Kraftlinien selbst sind ja ebenfalls eine Fiktion zur besseren Veranschaulichung.

dieser Theorie den Wahrheitsgehalt der verstandesmäßig recht wenig befriedigenden Theorie von der longitudinalen und der transversalen Masse zu erblicken. Die schnelle Bewegung eines geladenen Körpers würde danach die Ladung gewissermaßen polarisieren, d. h. irgendwie in eine solche Richtung bringen, daß wir ihre elektromagnetische Wirkung nur noch teilweise und bei $v = c$ schließlich überhaupt nicht mehr nachweisen könnten. Bei dieser Hypothese braucht man auch nicht anzunehmen, daß die Ladung durch die Bewegung nach und nach „vernichtet" wird. Denn das wäre durchaus unbefriedigend, da sie ja bei Verlangsamung und Aufhebung der Translationsbewegung automatisch wieder erscheint.

Man könnte daher auf den Ausweg verfallen, daß es eine „longitudinale Ladung e_l und eine „transversale Ladung" e_t gibt, aus denen die Gesamtladung e_0 sich nach der trivialen aber plausibeln Gleichung

$$e_l^2 + e_t^2 = e_0^2 \tag{11}$$

zusammensetzt, wobei $e_l = e_0\sqrt{1-\beta^2}$ und vorauszusetzen wäre, daß $e_t = e_0\beta$ sich dem experimentellen Nachweis entzöge. Mit anderen Worten man hätte anzunehmen, daß für Ablenkungserscheinungen im elektrischen und im magnetischen Felde nur diejenigen Kraftlinien des bewegten Körpers in Betracht kämen, die außerhalb der senkrecht zur Bewegungsrichtung stehenden Ebene liegen. Würde $\beta = 1$, d. h. $v = c$, so würden sämtliche Kraftlinien *in* die genannte Ebene gedrängt, während sie für $\beta = 0$ gleichmäßig auf alle Richtungen im Raume verteilt sind. Von $\beta = 0$ bis $\beta = 1$ nimmt die Zahl der „wirksamen" Kraftlinien von 1 bis 0 ab. Würde β einem Sinus[1]) proportional sein, so wäre es denkbar, daß die Zahl der „wirksamen" Kraftlinien dem entsprechenden Cosinus[1]) proportional wäre. Man hätte dann, wenn e die der Zahl der „wirksamen" Kraftlinien entsprechende Ladung wäre,

$$e = e_0\sqrt{1-\beta^2}. \tag{12}$$

Diese Vorstellung erscheint mir befriedigender als eine solche, die den Ausdruck $\sqrt{1-\beta^2}$ im Nenner bedingt.

1) Diese beiden Funktionen sind die einfachsten und nächstliegenden, die den obigen Grenzbedingungen genügen.

Statt der Energieformel

$$E = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right] \tag{13}$$

hätte man folgende:

$$E = m c^2 \left(\frac{e_0}{e} - 1\right), \tag{14}$$

wogegen wohl kaum etwas einzuwenden wäre, denn sie besagt dasselbe wie (13), weil eben $\frac{e_0}{e} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ist. Nur ist jetzt m statt e die absolute Konstante. Die Formel (14) ist allerdings *nur* innerhalb der *Elektrodynamik* zu gebrauchen; für nicht geladene Körper ist sie sinnlos, aber für solche war ja auch (13) ursprünglich gar nicht bestimmt. Die Anwendung von (14) im Sonnensystem würde sich also von selbst verbieten, dagegen wäre im Coulombschen Feld (Atommodell)

I. die Anziehungskraft $= f\frac{Ee}{r^2}$, f Konstante, E Ladung des Kerns, der die Masse[1]) M hat, e Ladung des Elektrons, das die Masse m hat, r der Abstand beider voneinander. Weiter sei angenommen:

II. die Kraft sei gegeben durch den Differentialquotienten der Bewegungsgröße mv nach der Zeit t, wobei v die Geschwindigkeit des Elektrons *relativ* zu dem vorläufig als „ruhend" angenommenen Kern ist. Dann ist $E = E_0$ und wegen $m = \text{const.}$:

$$\frac{d}{dt}(mv) = -f \cdot \frac{Ee}{r} = -f\frac{E_0 e_0}{r^2}\sqrt{1-\beta^2}$$

wenn

III. die Formeln (12) und (14) als Voraussetzung angenommen werden. Weiterhin folgt

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d^2x}{dt} = -k^2\frac{x}{r^3}\left(1 - \frac{1}{2}\beta^2 + \ldots\right), \tag{15}$$

worin die konstante Größe $k^2 = \frac{f}{m}E_0 e_0$ ist, aber natürlich nicht das Quadrat der Gaussschen Konstante des Sonnensystems, sondern das Analogon für das Atommodell bedeutet. Daraus folgen als Bewegungsgleichungen für das Elektron:

---

1) Sie spielt nur dann eine Rolle, wenn man auf die Bewegung des Kerns Rücksicht nimmt, was in erster Näherung überflüssig ist.

$$(16)\quad \left\{\text{und analog}\right. \qquad \frac{d^2x}{dt^2}+\frac{k^2x}{r^3}=\frac{1}{2}\,\frac{k^2}{c^2}\,\frac{x\,v^2}{r^3}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2}+\frac{k^2y}{r^3}=\frac{1}{2}\,\frac{k^2}{c^2}\,\frac{y\,v^2}{r^3}.$$

Das ist eine elliptische Bewegung mit ganz geringfügigen Störungen. Auf den rechten Seiten von (16) stehen die Komponenten der störenden Kraft X und Y parallel zu den Achsen. Man darf die X-Achse ins Perizentrum legen, dann ist, wenn w die wahre Anomalie des Elektrons ist,

$$x=r\cos w \qquad y=r\sin w$$

und da k^2/c^2 ein sehr kleiner Faktor ist, darf man in X und Y für v^2 den bekannten elliptischen Wert $k^2\left(\frac{2}{r}-\frac{1}{a}\right)$ einsetzen. Damit erhält man analog wie in dem eingangs zitierten Aufsatz

$$(17)\qquad R=-\frac{1}{2}\,\frac{k^2}{c^2}\,\frac{k^2}{r^2}\left(\frac{2}{r}-\frac{1}{a}\right) \qquad S=0$$

und als Formel für die Perizentrumsstörung

$$(18)\qquad \frac{d\tilde{\omega}}{dw}=-\frac{1}{2}\,\frac{k^3}{c^2}\,\frac{1}{c}\left[\frac{2}{p}(1+e\cos w)-\frac{1}{a}\right]\cos w.$$

Dies gibt, zwischen 0 und 2π integriert, als Betrag der Perizentrumsstörung für einen Umlauf

$$(19)\qquad \Delta\tilde{\omega}=-\frac{k^3}{c^2}\,\frac{\pi}{p},$$

also mit umgekehrtem Vorzeichen genau denselben Betrag, den die bisherige Hypothese $m=m_0(1-\beta^2)^{-1/2}$ lieferte[1]) und der auch für die Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien von Hrn. Sommerfeld unbedingt nötig ist. Denn seine bekannte Feinstruktur-Konstante α[2]) ist nichts anderes als der Ausdruck $\frac{k}{c\sqrt{p}}$ in der hier gewählten Bezeichnung, worin k das *Analogon* der Gaussschen Konstante für das Atommodell des Wasserstoffs ist. Der *Betrag* der Perizentrumsstörung ist, wie ich a. a. O. abgeleitet habe, *genau*

$$(20)\qquad \Delta\tilde{\omega}=2\pi\left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}}-1\right).$$

---

1) Vgl. z. B. Ztschr. f. Phys. 36. S. 151. Formel (3).

2) Vgl. meine Ausführungen Ztschr. f. Phys. 36. S. 157 ff.

also unter Vernachlässigung von α^4 gleich $\pi\alpha^2 = \frac{h^2}{c^2}\frac{\pi}{p}$. Die Beziehung[1]) zwischen der *Aufspaltung* und der Perizentrumsbewegung des Elektrons im Wasserstoffatom ist

$$\Delta\nu \cong \frac{R}{2^2\pi}\cdot\Delta\bar{\omega}, \tag{21}$$

worin R die Rydbergkonstante und ν die Frequenz ist. Die kleinen Modifikationen, die für einen bewegten Kern erforderlich sind, ergeben sich sehr leicht; sie sind aber hier nicht von Belang. Der Zweck war lediglich der, zu zeigen, was die Hypothese der veränderlichen *Ladung* oder richtiger der veränderlichen elektrodynamischen *Wirkung* der Elementarladung für das Atommodell zur Folge haben müßte. Das Ergebnis ist, daß sie hier genau dasselbe leistet, wie die Hypothese von der Massenveränderlichkeit.

Ludwigsburg, 3. April 1927.

---

1) G. v. Gleich, a. a. O. S. 159. Formel (38). 1926. *Zusatz bei der Korrektur:* Da $\Delta\nu$ eine kleine relative Größe ist, kann man schwer über das Vorzeichen von $\Delta\nu$ etwas unbedingt sicheres aussagen. Auch ist ja die Bewegungsrichtung im Atommodell nur hypothetisch gegeben.

(Eingegangen 5. April 1927)

5. *Schalldruck auf resonierende Körper;* *von W. Thomas*

Von den ponderomotorischen Wirkungen der Schallwellen auf resonanzfähige Gebilde sind bisher von E. Waetzmann und seinen Schülern zwei Beispiele experimentell genauer untersucht worden[1]), nämlich der Schalldruck auf eine Membran[2]) und einen Luftresonator[3]) in der Nähe der Resonanzstelle. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Waetzmann gebe ich im folgenden einen Versuch der Theorie dieser beiden Fälle.

I. Schalldruck auf eine Membran

§ 1

Die Grundlage der vorliegenden Rechnung bilden die hydrodynamischen Gleichungen, und zwar sei zunächst angenommen, daß die Geschwindigkeiten und Dichteänderungen des Mediums so klein seien, daß ihre Quadrate vernachlässigt werden können. Ferner möge es sich um einen reinen Schwingungsvorgang mit der Schwingungszahl ν handeln, so daß alle Größen mit dem Faktor $e^{2\pi i \nu t}$ behaftet sind. Existiert dann ein Geschwindigkeitspotential Φ, durch das die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ durch die Gleichung

$$\mathfrak{v} = \operatorname{grad} \Phi \tag{1a}$$

definiert ist, so ergeben bekanntlich die Eulerschen Gleichungen

$$p - p_0 = -\varrho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \tag{1b}$$

(p: Druck; ϱ: Dichte; p_0, ϱ_0: die Normalwerte), während aus

1) E. Waetzmann, Moderne Probleme der Akustik, Phys. Ztschr. 26. S. 740. 1925. Neben einer Übersicht über dieses Gebiet sind hier auch weitere Literaturangaben zu finden.

2) Erwin Meyer, Ann. d. Phys. 71. S. 567, 1923.

3) Günter Hippe, Ann. d. Phys. 82. S. 161. 1927.

der Kontinuitätsgleichung die Schwingungsgleichung folgt, der das Geschwindigkeitspotential gehorcht:

$$\Delta\Phi + k^2\Phi = 0. \tag{1c}$$

$\left(k = \frac{2\pi\nu}{a} = \frac{2\pi}{\lambda}$; a: Schallgeschwindigkeit; λ: Wellenlänge$\right)$. Hierbei ist auch die adiabatische Zustandsgleichung

$$p = p_0 \left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^{\varkappa}$$

oder annähernd

$$p - p_0 = a^2(\varrho - \varrho_0) \tag{1d}$$

benutzt $\left(\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ = Verhältnis der spezifischen Wärmen$\right)$. Durch Gleichung (1c) und die Randbedingungen ist das Geschwindigkeitspotential bestimmt; aus (1a), (1b) und (1d) folgen dann unmittelbar die akustischen Größen.

Befinden sich im unendlichen Raume Körper oder Quellen, so ergibt die Helmholtzsche Erweiterung des Greenschen Satzes bekanntlich für das Geschwindigkeitspotential in einem beliebigen Punkte des Raumes

$$\Phi = -\frac{1}{4\pi}\int d\sigma \frac{\partial\Phi}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'} + \frac{1}{4\pi}\int d\sigma\, \Phi \frac{\partial}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'}; \tag{2}$$

dabei sind die Integrale nur über die Oberflächen der Körper und über Flächen um die Quellen herum zu erstrecken, während die unendlich ferne Kugel keinen Beitrag liefert (r': Entfernung des Aufpunktes von einem Oberflächenelement $d\sigma$; n: die ins Medium weisende Normale).[1])

§ 2. Modell der Schallquelle

Der Greensche Satz (2) gestattet eine näherungsweise Darstellung des Geschwindigkeitspotentials eines Telephons, das in den oben genannten Experimentalarbeiten als Schallquelle diente. Das zweite Glied in (2) lautet

$$-\frac{1}{4\pi}\int d\sigma\, \Phi \frac{1+ikr'}{r'}\frac{e^{-ikr'}}{r'}\frac{\partial r'}{\partial n}.$$

1) Eine ausführliche Darstellung der allgemeinen Fragen findet man in der grundlegenden Arbeit von Helmholtz: Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden (1859). Ostwalds Klassiker Nr. 80.

Da $\partial r'/\partial n$ von der Größenordnung 1 und Φ von der Größenordnung $\beta\frac{\partial \Phi}{\partial n}$ (β: Radius der Telephonmembran) ist, so ist dieses Glied klein gegen das erste:

$$-\frac{1}{4\pi}\int d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'},$$

solange β/r' und $k\beta$ klein gegen 1 sind, d. h. wenn die Dimensionen des Telephons klein genug gegenüber Wellenlänge und Aufpunktsabstand sind. Mache ich über die Schwingungsform der Telephonmembran noch die einfache Annahme, daß ihr Profil wie $\left[1-\frac{\bar{r}^2}{\beta^2}\right]^2$ verläuft ($\bar{r}$: Radiusvektor auf der Membran), während die maximale Amplitude mit A bezeichnet sei, so ergibt das Hauptglied des Greenschen Satzes in der gewollten Annäherung als Potential der Schallquelle

$$(3)\quad \begin{cases} \Phi_2 = \Re e\, 2\pi i \nu \frac{\beta^2 A}{12}\frac{e^{2\pi i \nu t - ikr_2}}{r_2} \\ \quad = -\frac{\pi \beta^2 A \nu}{6}\frac{\sin(2\pi\nu t - kr_2)}{r_2} \end{cases}$$

(r_2: Entfernung von der Quelle). Ein Telephon wirkt also bei nicht zu hoher Frequenz in größeren Abständen wie eine „einfache Quelle". Eine weitere Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse würde ein Rotationsellipsoid, von dem ein Teil der Oberfläche schwingt, als Modell der Schallquelle ergeben. Ich sehe davon ab, weil das Endresultat sehr unübersichtlich werden würde, während die hier benutzte Näherung bei weitgehender Unabhängigkeit von den speziellen Eigenschaften der Tonquelle bereits alles Wesentliche zeigen dürfte.

§ 3. Modell der Membran

Die Membran, die im Experiment als resonierender Körper diente, ersetze ich durch eine dünne starre Scheibe (Rotationsellipsoid mit verschwindend kleiner Achse), die quasielastisch an die Ruhelage, den Koordinatenanfangspunkt, gebunden ist. Da der Radius der Membran sehr klein gegen die Wellenlänge ist, so kann ich das Geschwindigkeitspotential der von ihr erzeugten Bewegung in ihrer unmittelbaren Nähe annähern durch dasjenige einer Scheibe in einem inkompressiblen Medium. Φ_1 ist also in der Umgebung der Scheibe durch die

Potentialgleichung $\Delta \Phi_1 = 0$, zusammen mit der Bestimmung, daß es im Uendlichen verschwinde, gegeben. In elliptischen Koordinaten

$x = \sqrt{b^2 + v^2} \sin\vartheta \cos\varphi$, $y = \sqrt{b^2 + v^2} \sin\vartheta \sin\varphi$, $z = v\cos\vartheta$

(b: Radius der Scheibe; für die Oberfläche derselben ist $v = 0$) ist, wenn ich noch Rotationssymmetrie um die z-Achse annehme,

$$\Delta \Phi_1 = \frac{\partial}{\partial v}\left[(b^2 + v^2)\frac{\partial \Phi_1}{\partial v}\right] + \frac{\partial}{\partial \mu}\left[(1-\mu^2)\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu}\right] = 0$$

($\mu = \cos\vartheta$), oder mit $w = \frac{i}{b}v$:

$$-\frac{\partial}{\partial w}\left[(1-w^2)\frac{\partial \Phi_1}{\partial w}\right] + \frac{\partial}{\partial \mu}\left[(1-\mu^2)\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu}\right] = 0.$$

Man kann nun Φ_1 als eine Summe von Produkten von Funktionen von v und μ ansetzen:

$$\Phi_1 = 2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t} \sum X_n V_n(v) P_n(\mu). \tag{4}$$

Die X_n sind vorläufig noch unbestimmte Koeffizienten, die P_n die gewöhnlichen Kugelfunktionen und die V_n die Kugelfunktionen 2. Art. Sie gehorchen den Differentialgleichungen

$$\frac{d}{d\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{dP_n}{d\mu}\right] + n(n+1)P_n = 0,$$

$$\frac{d}{dw}\left[(1-w^2)\frac{dV_n}{dw}\right] + n(n+1)V_n = 0.$$

Hier sei nur das in der folgenden Näherungsrechnung benötigte V_1 angeschrieben:

$$V_1(v) = 1 - \frac{v}{b}\operatorname{arc\,tg}\frac{b}{v} \equiv 1 - \frac{\pi}{2}\frac{v}{b} + \frac{v}{b}\operatorname{arc\,tg}\frac{v}{b}.$$

Der eben entwickelte Ausdruck für Φ_1 hat nur in der nahen Umgebung der Scheibe annähernde Gültigkeit; die analytische Fortsetzung für größere Entfernungen leistet der Greensche Satz. Setzt man nämlich in die Greensche Formel

$$\Phi_1 = -\frac{1}{4\pi}\int_{(\sigma_1)} d\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'} + \frac{1}{4\pi}\int_{(\sigma_1)} d\sigma\, \Phi_1 \frac{\partial}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'}$$

den Näherungsausdruck (4) von Φ_1 für die Randwerte ein, so erfüllt der neue Ausdruck von vornherein die Differentialgleichung des Geschwindigkeitspotentials (1c) und die Rand-

bedingungen an der Scheibe und im Unendlichen; außerdem stellt er von der Scheibe fortlaufende Wellen dar, wie es zu fordern ist. Die explizite Darstellung des Geschwindigkeitspotentials erfolgt im nächsten Abschnitt.

§ 4. Darstellung des Geschwindigkeitspotentials

Bis jetzt ist hauptsächlich die Form des Geschwindigkeitspotentials festgelegt worden, das sich aus zwei Termen zusammensetzen muß, die von der Membran und der Schallquelle fortlaufende Wellen darstellen. Die noch unbekannten Koeffizienten werden durch die Randbedingungen festgelegt, daß an der Membran 1. die Normalgeschwindigkeit des Mediums gleich der der Membran ist, und 2. sich alle Kräfte (Dämpfung, elastische Kraft, Druck) das Gleichgewicht halten.

1. Die Schallquelle befinde sich auf der z-Achse im Punkte $z = \zeta$, und die Scheibe schwinge parallel zur x-y-Ebene um den Koordinatenanfangspunkt; die z-Achse ist also Symmetrieachse. Nenne ich die Elongation der Scheibe z_1, so muß sein:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial n} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial n}\Big|_{\sigma_1} = \dot{z}_1 \cos(n\,z); \tag{5a}$$

z_1 ist hierbei eine harmonische Funktion der Zeit (σ_1: Oberfläche der Scheibe; $\cos(n\,z) = \frac{\cos\vartheta}{\sqrt{\cos^2\vartheta}} = \pm 1$). Aus dem Linienelement

$$ds^2 = \frac{v^2 + b^2\cos^2\vartheta}{v^2 + b^2}\,dv^2 + (v^2 + b^2\cos^2\vartheta)\,d\vartheta^2 + (v^2 + b^2)\sin^2\vartheta\,d\varphi^2$$

folgt:

$$dn/\sigma_1 = \sqrt{\cos^2\vartheta}\,dv,$$

und daher ist

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial n/\sigma_1} = 2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t} \sum X_n V_n'(0) P_n(\mu) \cdot \frac{1}{\sqrt{\cos^2\vartheta}},$$

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial n/\sigma_2} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial z}\cos(n\,z)$$

$$= i\pi\nu \frac{\beta^2 A}{6} \frac{1 + ik\zeta}{\zeta^2} e^{2\pi i \nu t - ik\zeta} \cdot \frac{\cos\vartheta}{\sqrt{\cos^2\vartheta}} + \ldots$$

Es ist also

$$\left\{ \begin{aligned} &2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t} \sum X_n V_n'(0) P_n(\mu) \\ &+ i\pi\nu \frac{\beta^2 A}{6} e^{2\pi i \nu t - ik\zeta + i\operatorname{arctg}\zeta} \cdot \frac{\sqrt{1 + k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\mu = \dot{z}_1 \mu. \end{aligned} \right. \tag{5b}$$

Man sieht, daß in dieser Näherung, die nur das Hauptglied von $\partial \Phi_2 / \partial n$ berücksichtigt, bloß das Glied $n = 1$ beizubehalten ist; die andern Koeffizienten sind von höherer Ordnung in β/ζ und daher wegzulassen. Da $\frac{V_1(0)}{V_1'(0)} = -\frac{2b}{\pi}$ ist, so hat man in der Nähe der Scheibe

$$(6)\quad \Phi_1 \sim -\frac{2b}{\pi}\dot{z}_1\,\mu + i\,\frac{b\,\beta^2 A\,\nu}{3}\,\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\,e^{2\pi i\nu t - ik\zeta + i\,\mathrm{arctg}\,k\zeta}\cdot\mu.$$

2. Durch die zweite Randbedingung wird z_1 bestimmt; es ist

$$(7\,a)^1)\qquad m\ddot{z}_1 + 2m A\nu\dot{z}_1 + 4\pi^2 m\nu_0^2 z_1 = \mathfrak{R}_z$$

(m: Masse der Scheibe; ν_0: ihre Eigenfrequenz;
A: logarithmisches Dekrement.)

$\mathfrak{R}_z$ wird durch die Druckkräfte auf die Scheibe gegeben:

$$\mathfrak{R}_z = -\int_{(\sigma_1)}(p - p_0)\cos(nz)\,d\sigma_1 = +\varrho_0\int_{(\sigma_1)}\dot{\Phi}\cos(nz)\,d\sigma_1.$$

Der Anteil der Druckkraft, der von Φ_2 herrührt, ist Null; denn das Potential hat auf beiden Seiten der unendlich dünnen Scheibe denselben Wert. Mit $d\sigma_1\cos(nz) = 2\pi b^2\mu\,d\mu$ erhält man also

$$(7\,b)\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_z = \varrho_0\int\dot{\Phi}_1\cos(nz)\,d\sigma_1 = -\frac{8}{3}\varrho_0 b^3\ddot{z}_1 \\ \qquad -\frac{8}{9}\varrho_0\pi^2 b^3\beta^2 A\nu^2\,\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\,e^{2\pi i\nu t - ik\zeta + i\,\mathrm{arctg}\,k\zeta}. \end{cases}$$

Das erste Glied kann, in (7a) eingesetzt, als ein Massenzuwachs der Scheibe infolge der Trägheit der Luft gedeutet werden, da die mechanische Gleichung gleichsam für den leeren Raum angesetzt worden ist. Verstehe ich im folgenden unter m die effektive Masse $m + \frac{8}{3}\varrho_0 b^3$, so brauche ich mich um dieses Glied nicht mehr zu kümmern. Man erhält für die erzwungene Schwingung der Membran

$$(8)\quad z_1 = \frac{2}{9}\frac{\varrho_0}{m}\,b^3\beta^2 A\nu^2\,\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\,\frac{e^{2\pi i\nu t - ik\zeta + i\,\mathrm{arctg}\,k\zeta + i\,\mathrm{arc\,tg}\,\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}}}{\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2 + \left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}}.$$

1) Die Dämpfung wird verursacht durch Strahlung und Reibung. Nach den für eine schwingende Kugel durchgeführten Rechnungen (Rayleigh, Theorie des Schalles 2. § 325. 1880; Basset, A Treatise on Hydrodynamics 2. S. 268. 1888) dürfte das Reibungsglied das einflußreichere sein.

Die Amplitude, und damit die erzwingende Kraft (die „Induktionskraft" nach Bjerknes) ist proportional $\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}$. Drückt man ihre Abhängigkeit von der Entfernung ζ der Schallquelle von der Membran durch ein reines Potenzgesetz aus: $F = \frac{\text{constans}}{\zeta^n}$, so ist

$$n = -\frac{\zeta F'}{F} = 2 - \frac{k^2\zeta^2}{1+k^2\zeta^2}. \tag{8'}$$

Für die Berechnung des Schalldrucks stelle ich einige Ausdrücke für das Geschwindigkeitspotential zusammen.

Es ist $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$, und nach (3)

$$\Phi_2 = -\frac{\pi\beta^2 A\nu}{6}\,\frac{\sin(2\pi\nu t - kr_2)}{r_2}; \tag{9a}$$

für sehr große Entfernungen hat man:

$$\Phi_2 = -\frac{\pi\beta^2 A\nu}{6}\,\frac{\sin(2\pi\nu t - kr + k\zeta\mu)}{r}. \tag{9b}$$

(r: Abstand vom Koordinatenanfangspunkt.)

In unmittelbarer Nähe der Scheibe ist nach (6) und (8):

$$\left\{\begin{aligned}\Phi_1 &= i\frac{b\beta^2 A\nu}{3}\,\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\,e^{2\pi i\nu t - ik\zeta + i\operatorname{arctg} k\zeta}\cdot u\\ &\quad - i\frac{8}{9}\frac{\varrho_0}{m}b^4\beta^2 A\nu^3\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\times\\ &\qquad \frac{e^{2\pi i\nu t - ik\zeta + i\operatorname{arctg} k\zeta + i\operatorname{arctg}\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}}\cdot\mu}{\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}}.\end{aligned}\right. \tag{10a}$$

In größeren Entfernungen gibt der Greensche Satz

$$\Phi_1 = \frac{1}{4\pi}\int_{(\sigma_1)} d\sigma_1\,\Phi_1\,\frac{\partial}{\partial n}\,\frac{e^{-ikr'}}{r'}.$$

Hier ist der Ausdruck (10a) als Randwert einzusetzen; das andere Glied der Greenschen Formel verschwindet, weil sich die Beiträge auf entgegengesetzten Seiten der Oberfläche aufheben, so daß eine schwingende Scheibe nur als eine Zusammensetzung von Doppelquellen wirkt. In sehr großen Entfernungen erhält man:

$$(10b)\quad \left\{\begin{aligned}\Phi_1 = &-\frac{b^3\beta^2 A k\nu}{9}\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\times\\ &\frac{\cos\left[2\pi\nu t - kr - k\zeta + \operatorname{arc\,tg} k\zeta\right]\cdot\mu}{r}\\ &+\frac{8}{27}\frac{\varrho_0}{m}b^6\beta^2 A k\nu^3\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}\times\\ &\frac{\cos\left[2\pi\nu t - kr - k\zeta + \operatorname{arc\,tg} k\zeta + \operatorname{arc\,tg}\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}\right]\cdot\mu}{\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}\cdot r},\end{aligned}\right.$$

während die Anwendung des Greenschen Satzes für die unmittelbare Nähe der Quelle ergibt:[1])

$$(10c)\quad \left\{\begin{aligned}\Phi_1 = \Phi_{1\zeta} &+ \frac{2}{9}b^3\beta^2 A\nu\frac{\sqrt{(1+k^2\zeta^2)(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4)}}{\zeta^5}\times\\ &\sin\left[2\pi\nu t - 2k\zeta + \operatorname{arctg} k\zeta + \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta}{2-k^2\zeta^2}\right]r_2\mu_2\\ &-\frac{16}{27}\frac{\varrho_0}{m}b^6\beta^2 A\nu^3\frac{\sqrt{(1+k^2\zeta^2)(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4)}}{\zeta^5}\times\\ &\sin\left[2\pi\nu t - 2k\zeta + \operatorname{arctg} k\zeta + \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta}{2-k^2\zeta^2}\right.\\ &\qquad\left.+\operatorname{arctg}\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}\right]r_2\mu_2\\ &\frac{}{\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}}.\end{aligned}\right.$$

1) Hier, und an der entsprechenden Stelle in Teil II, wird folgende Entwicklung gebraucht: Wenn ich elliptische Koordinaten mit dem Koordinatennullpunkt als Anfangspunkt einführe:

$$x_1 = \sqrt{s_1^2+v_1^2}\sin\vartheta_1\cos\varphi_1,\qquad y_1 = \sqrt{s_1^2+v_1^2}\sin\vartheta_1\sin\varphi_1,$$
$$z_1 = v_1\cos\vartheta_1,$$

und ferner Polarkoordinaten mit dem Punkte $(0, 0, \zeta)$ als Pol:

$$x_2 = r_2\sin\vartheta_2\cos\varphi_2,\qquad y_2 = r_2\sin\vartheta_2\sin\varphi_2,\qquad z_2 = r_2\cos\vartheta_2,$$

und den Abstand eines Punktes $(x_1\, y_1\, z_1)$ von einem Punkte $(x_2\, y_2\, z_2)$ mit r' bezeichne, so ist

$$\begin{aligned}\frac{e^{-ikr'}}{r'} \sim \frac{e^{-ik\zeta}}{\zeta}\Big\{&1+\frac{1+ik\zeta}{\zeta}(v_1\cos\vartheta_1 - r_2\cos\vartheta_2)\\ &-\frac{1+ik\zeta}{2\zeta^2}\left[r_2^2\sin^2\vartheta_2 + (s_1^2+v_1^2)\sin^2\vartheta_1\right.\\ &\left.-2r_2\sqrt{s_1^2+v_1^2}\sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos(\varphi_2-\varphi_1)\right]\\ &+\frac{1+ik\zeta-\frac{1}{2}k^2\zeta^2}{\zeta^2}(r_2^2\cos^2\vartheta_2 + v_1^2\cos^2\vartheta_1\\ &-2r_2v_1\cos\vartheta_2\cos\vartheta_1)+\ldots\Big\}.\end{aligned}$$

Hier ist $\Phi_{1\zeta}$ der Wert von Φ_1 in der Quelle selbst, r_2 der Abstand von der Quelle und ϑ_2 der Polarwinkel mit der Quelle als Pol.

§ 5. Schalldruck

Das Zeitmittel der auf die Membran ausgeübten Kraft, der Schalldruck, ist

$$Z = -\int_{(\sigma_1)} \overline{(p-p_0)} \cos(n\,z)\, d\sigma\,. \tag{11}$$

Das Oberflächenintegral ist bis auf Größen 2. Ordnung in der Amplitude genau über die Scheibe zu erstrecken. Den Druck erhält man folgendermaßen: Aus den Eulerschen Gleichungen folgt bekanntlich

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2}\,\mathrm{grad}^2\,\Phi + \int^p \frac{dp}{\varrho} = f(t).$$

Rechnet man das Integral mittels der adiabischen Zustandsgleichung bis auf Größen 2. Ordnung aus, so erhält man

$$p - p_0 = -\varrho_0 \dot{\Phi} - \frac{1}{2}\varrho_0 \left[\mathrm{grad}^2\,\Phi - \frac{1}{a^2}\,\dot{\Phi}^2\right] + f(t) \tag{11a}$$

und an festen Flächen[1]):

$$\overline{p - p_0} = -\frac{1}{2}\varrho_0 \left[\overline{\mathrm{grad}^2\,\Phi} - \frac{1}{a^2}\,\overline{\dot{\Phi}^2}\right]. \tag{11b}$$

(In Polarkoordinaten ist bei Unabhängigkeit vom Azimut $\mathrm{grad}^2\,\Phi \equiv \mathfrak{v}^2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)^2 + \frac{1-\mu^2}{r^2}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)^2$.) Da ortsunabhängige Druckglieder bei der Integration über eine geschlossene Oberfläche keinen Beitrag ergeben, kann die Zeitfunktion $f(t)$ hier von vornherein unberücksichtigt bleiben.

Die Bequemlichkeit der Annahme einer „einfachen Quelle" als Schallquelle besteht nun darin, daß das Oberflächenintegral über die Scheibe ersetzt werden kann durch Integrale über eine unendlich ferne Kugelfläche (σ_2) und über eine unendlich kleine Kugel um die Quelle (σ_3). Denn integriert man die auf die z-Koordinate bezügliche Eulersche Gleichung

1) Φ darf als periodische Funktion von t angesehen werden.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho \mathfrak{v}_s) + \operatorname{div}(\varrho \mathfrak{v}_s \cdot \mathfrak{v}) + \frac{\partial p}{\partial x} = 0^{1})$$

über eine unendlich große Kugel um den Nullpunkt, wobei eine kleine Kugel um die Quelle ausgeschlossen bleibt, so erhält man:

$$\int \frac{\partial}{\partial t}(\varrho \mathfrak{v}_s) d\tau - \int_{\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3} \varrho \mathfrak{v}_s \cdot \mathfrak{v}_n d\sigma - \int_{\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3} (p - p_0) \cos(nz) d\sigma = 0,$$

und

$$(11c)\quad \begin{cases} Z = -\int_{\sigma_1} \overline{(p-p_0)} \cos(nz) d\sigma = \int_{\sigma_2+\sigma_3} \overline{(p-p_0)} \cos(nz) d\sigma \\ \qquad + \int_{\sigma_2+\sigma_3} \overline{\varrho_0 \mathfrak{v}_s \mathfrak{v}_n} d\sigma. \end{cases}$$

Denn es verschwinden das Raumintegral wegen der zeitlichen Mittelung und das eine Integral über σ_1, weil $\mathfrak{v}_s \mathfrak{v}_n$ auf den beiden Seiten der Scheibe entgegengesetztes Vorzeichen hat.

Für $p - p_0$ hat man den Ausdruck (11b) einzusetzen. (11c) vereinfacht sich noch wesentlich; denn im Unendlichen verschwindet die Tangentialgeschwindigkeit gegen die Radialgeschwindigkeit, und es ist $\frac{1}{a}\dot{\Phi} = -\frac{\partial \Phi}{\partial r}$, da sich Φ mit wachsendem r immer mehr der Form $\frac{1}{r} f(2\pi\nu t - kr)$ nähert. An der Kugel um die Quelle liefert nur das Glied, das die Radialgeschwindigkeit enthält, bei verschwindendem Radius r_2 einen Beitrag, wie man fast unmittelbar aus (11b) und (11c) abliest. Die Formel für den Schalldruck nimmt danach folgende einfache Gestalt an:

$$(11d)\quad Z = -2\pi\varrho_0 \int_{\sigma_2(r\to\infty)} d\mu \cdot \mu r^2 \overline{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)^2} + \pi \varrho_0 \int_{\sigma_2(r_2\to 0)} d\mu_2 \cdot \mu_2 r_2^2 \overline{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_2}\right)^2}.$$

In (11d) erscheinen nur Quadrate; der Schalldruck ist also eine Größe 2. Ordnung. Daher bedeutet es keine Inkonsequenz in der verlangten Näherung, wenn das Geschwindigkeitspotential nur in 1. Näherung berechnet wurde. Mit den Gleichungen (9a), (9b), (10b) und (10c) für das Geschwindigkeitspotential erhält man aus (11d):

---

1) Die Formel geht aus der üblichen Fassung der Eulerschen Gleichung durch Kombination mit der Kontinuitätsgleichung hervor.

$$
(12)\quad
\begin{cases}
Z = \dfrac{2}{81}\varrho_0\pi^2 b^3\beta^4 A^2\nu^2\,\dfrac{\sqrt{(1+k^3\zeta^3)(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4)}}{\zeta^5}\times \\
\quad\Big[\cos\Big(2k\zeta-\operatorname{arctg}k\zeta-\operatorname{arctg}\dfrac{2k\zeta}{2-k^3\zeta^3}\Big) \\
\quad-\dfrac{k^3\zeta^3}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4}}\Big(1-\dfrac{3}{10}k^3\zeta^2+\dfrac{1}{56}k^4\zeta^4\Big)\sin(k\zeta-\operatorname{arctg}k\zeta)\Big] \\
\quad-\dfrac{16}{243}\dfrac{\varrho_0^2}{m}\pi^2 b^6\beta^4 A^2\nu^4\,\dfrac{\sqrt{(1+k^3\zeta^3)(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4)}}{\zeta^5}\times \\
\quad\Big[\sin\Big(2k\zeta-\operatorname{arctg}k\zeta-\operatorname{arctg}\dfrac{2k\zeta}{2-k^3\zeta^3}\Big)+\dfrac{k^3\zeta^3}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4}}\times \\
\quad\Big(1-\dfrac{3}{10}k^3\zeta^2+\dfrac{1}{56}k^4\zeta^4\Big)\cos(k\zeta-\operatorname{arctg}k\zeta)\Big]\times \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\dfrac{\frac{A\nu^2}{\pi}}{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\Big(\frac{A\nu^2}{\pi}\Big)^2} \\
\quad-\dfrac{16}{243}\dfrac{\varrho_0^2}{m}\pi^2 b^6\beta^4 A^2\nu^4\,\dfrac{\sqrt{(1+k^3\zeta^3)(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4)}}{\zeta^5}\times \\
\quad\Big[\cos\Big(2k\zeta-\operatorname{arctg}k\zeta-\operatorname{arctg}\dfrac{2k\zeta}{2-k^3\zeta^3}\Big)-\dfrac{k^3\zeta^3}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^4}}\times \\
\quad\Big(1-\dfrac{3}{10}k^2\zeta^2+\dfrac{1}{56}k^4\zeta^4\Big)\sin(k\zeta-\operatorname{arctg}k\zeta)\Big]\times \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\dfrac{\nu^2-\nu_0^2}{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\Big(\frac{A\nu^2}{\pi}\Big)^2}.
\end{cases}
$$

Hier ist, wenn $k\zeta$ nicht von der Größenordnung 1 ist, statt $1-\frac{3}{10}k^2\zeta^2+\frac{1}{56}k^4\zeta^4$: $-3\,\frac{\partial^2}{\partial(k\zeta)^2}\left(\frac{\sin k\zeta}{k\zeta}\right)$ zu setzen.

In (12) stellt das erste Glied, das nicht von der Resonanzfrequenz abhängt, den Druck dar, den auch eine feststehende Scheibe erleiden würde. Von den Resonanzgliedern ist das erste der in der Nähe der Resonanzstelle symmetrische, das zweite der antisymmetrische Teil der Druckkraft.

§ 6. Vergleich mit dem Experiment[1])

Die theoretischen Ergebnisse[2]) sollen nun verglichen werden mit den experimentellen in der oben genannten Arbeit

1) Wegen einer allgemeinen Diskussion und graphischen Darstellungen (auch für Teil II) verweise ich auf E. Waetzmann, a. a. O.

2) Die numerischen Rechnungen hat Frl. C. Hüttemann ausgeführt, wofür ich ihr auch hier bestens danke.

E. Meyers über die ponderomotorischen Wirkungen von Schallwellen auf Membranen. Hier stand einem Telephon als Schallquelle eine Gummimembran in den Abständen von etwa 5—12 cm gegenüber. Da meist mit 480 Hertz gearbeitet wurde, so entspricht der untersuchte Bereich ungefähr einer Änderung von $k\zeta$ von $^1/_2$ bis 1. Wie man aus (12) sofort sieht, erhält das Gesetz für die Abhängigkeit des Schalldruckes von dem Abstand Telephon-Membran erst dann einen einfachen Ausdruck, wenn der Abstand mehrere Wellenlängen ($k\zeta \gg 1$) beträgt; dann nimmt Z wesentlich wie $1/\zeta^2$ ab. Die von E. Meyer ermittelten Entfernungsgesetze gelten also nur für den untersuchten Bereich und können nicht extrapoliert werden.

Ich beginne den Vergleich zwischen Theorie und Experiment mit der „Induktionskraft", d. h. dem Gesamtdruck (1. Ordnung) auf die Membran; ihr ist die Membranamplitude (vgl. Gleichung (8)) proportional. Drückt man ihre Abhängigkeit von der Entfernung Telephon-Membran in der Form const$/\zeta^n$ aus, so ist nach (8') $n = 2 - \frac{k^3\zeta^3}{1 + k^3\zeta^3}$. E. Meyer gibt diesen Exponenten zu 1,4 an, während er aus (8') für $k\zeta = {}^1/_2$ ($\zeta = 5{,}5$ cm, $\nu = 480$ Hertz) zu 1,8, für $k\zeta = 1$ ($\zeta = 11$ cm) zu 1,5 folgt.

Für den Phasenunterschied zwischen Telephon- und Gummimembran, der ebenfalls aus (8) abzulesen ist, liegen keine genauen experimentellen Angaben vor.

Ich komme nun zu dem eigentlichen Schalldruck, dem Zeitmittel des Drucks auf die Membran.

Der in bezug auf die Resonanzfrequenz antisymmetrische Teil von Z, von Bjerknes „Wechselwirkung" genannt, ist positiv, wenn $\nu < \nu_0$ ist, bedeutet dann also eine Anziehungskraft in Übereinstimmung mit den Messungen; wenn die erregende Frequenz größer als die Resonanzfrequenz ist, liegt dagegen eine Abstoßung vor. Das beruht darauf, daß das erste Glied, das den cos enthält, ausschlaggebend ist. Denn

$$\cos\left(2k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta - \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta}{2 - k^3\zeta^3}\right)$$

ist für $k\zeta = {}^1/_2 - 1$ sehr genau 1, während das ganze zweite in der Klammer erst bei $k\zeta = 1$ 0,13 wird, bei $k\zeta = {}^1/_2$ aber praktisch Null ist. Stelle ich den antisymmetrischen Teil des

Schalldrucks im Bereich $k\zeta \leq 1$ in der Form $Z_a = \frac{\text{const}}{\zeta^n}$ dar, und berücksichtige nur das ausschlaggebende Glied, so erhalte ich

$$n = -\frac{\zeta Z_a'}{Z_a} = 5 - \frac{k^2\zeta^2 + \frac{1}{2}k^4\zeta^4 + \frac{1}{4}k^6\zeta^6}{1 + k^2\zeta^2 + \frac{1}{2}k^4\zeta^4 + \frac{1}{4}k^6\zeta^6}.$$

Für $k\zeta = {}^1/_2$ erhält man $n = 4{,}8$, für $k\zeta = 1$ $n = 4{,}1$; E. Meyer gibt als Mittelwert seiner Messungen den Exponenten zu 4,4 an.

Auch die absolute Größe der antisymmetrischen Kraft wird durch Gleichung (12) wiedergegeben. Mit den experimentellen Daten: Radius der Telephonmembran $\beta = 2{,}6$ cm, die Amplitude derselben $A = 0{,}02$ cm, Radius der Gummimembran $b = 2$ cm, $\nu = 480$, logarithmisches Dekrement $\Lambda = 0{,}02$, erhält man für das Maximum der Kraft, das für $\nu^2 = \nu_0^2 \pm \frac{\Lambda \nu_0^2}{\pi}$ eintritt, Größen von 0,001—0,03 dyn/cm², wie sie E. Meyer gefunden hat, wenn man m in der Größenordnung ${}^1/_6$ g annimmt.

Ich betrachte nun die symmetrische Kraft. Von dem ersten Term in (12), der nicht von der Resonanzfrequenz abhängt, will ich im folgenden absehen, da er, abgesehen von den kleinsten gemessenen Entfernungen, an der Resonanzstelle klein gegen die „symmetrische" Kraft ist. Jene Kraftwirkung ist in dem durchgemessenen Bereich eine Anziehung. Sie ist vermutlich in den von E. Meyer mitgeteilten Resultaten eliminiert, als er Versuche mit einer Pappscheibe statt einer Membran machte, um Fehlerquellen, z. B. Störung durch Wände und magnetische Kräfte zwischen Telephon und Gehänge, auszuschließen. In dem untersuchten Bereich ist der symmetrische Teil von Z negativ, also in Übereinstimmung mit den Messungen eine Abstoßungskraft. Man sieht aus der Formel, daß in gewissen Entfernungen die symmetrische Kraft zu einer Anziehung werden kann; bei der antisymmetrischen Kraft können sich in analoger Weise Anziehung und Abstoßung in bezug auf die Resonanzstelle umkehren. E. Meyer hat dies für 480 Hertz nicht beobachten können, wohl aber bei 900 Hertz in 14 cm Entfernung. Diese Beobachtung wird durch Gleichung (12) *nicht* wiedergegeben; das eine Glied der Klammer nimmt zwar das negative Vorzeichen an, aber es wird nicht

überwiegend. Der Grund mag darin liegen, daß die Dimensionen von Telephon und Membran nicht mehr klein genug gegen die Wellenlänge sind; denn für 900 Hertz ist $k = 0{,}17$, also z. B. $k\beta = 0{,}17 \cdot 2{,}6 = 0{,}44$, und diese Größe war als klein gegen 1 vorausgesetzt worden. Zur quantitativen Prüfung eignen sich aber zwei andere Angaben E. Meyers, nämlich daß der Nullpunkt der Kraftwirkung bei 11 cm Entfernung um etwa 0,6 Schwingungen gegen ν_0 nach kleineren ν verschoben ist, und daß die Unsymmetrie der gesamten Kraft in bezug auf die Resonanzstelle mit der Entfernung stark zunimmt (von 5—10 cm etwa aufs doppelte). Qualitativ sind diese beiden Erscheinungen bereits von E. Meyer gedeutet worden: Die zunehmende Unsymmetrie rührt daher, daß die symmetrische Kraft sich infolge ihres geringeren Abfalls mit der Entfernung immer mehr gegen die antisymmetrische geltend macht; die Verschiebung der Nullstelle wird mit der Existenz der symmetrischen Abstoßungskraft gegeben.

Der Nullpunkt der Kraftwirkung wird gegeben durch: $Z_{sym} + Z_{asym} = 0$, was für $k\zeta = 1$ ($\zeta = 11$ cm, $\nu = 480$ Hertz, $\Delta = 0{,}02$) eine scheinbare Verschiebung der Resonanzfrequenz von

$$\nu - \nu_0 = -0{,}6 \cdot 10^2 \cdot \Delta = -1{,}2 \text{ Hertz}$$

ergibt.

Die „Unsymmetrie" des Schalldrucks ist von E. Meyer definiert als das Verhältnis $\frac{\text{maximale Abstoßung}}{\text{maximale Anziehung}}$, und das ist angenähert

$$\frac{|Z^{(m)}_{asym}| + \frac{1}{2}|Z^{m}_{sym}|}{|Z^{(m)}_{asym}| - \frac{1}{2}|Z^{m}_{sym}|}$$

(der Index m soll die Extremwerte bezeichnen). Denn die symmetrische Kraft ist für $\nu = \nu_0 \pm \frac{\Delta \nu_0}{2\pi}$, wo die antisymmetrische Kraft ihre extremen Werte erreicht, auf die Hälfte von ihrem Maximum an der Resonanzstelle herabgesunken; die Stellen der Extreme der ganzen Kraft sind ungefähr die der Extreme der antisymmetrischen Kraft, da diese rasch abfällt; die Beträge des gesamten Druckes werden also durch algebraische Addition der beiden Komponenten an diesen Stellen gefunden. Gleichung (12) gibt dann für das Verhältnis

der Unsymmetrien des Schalldruckes in den Entfernungen $\zeta = 5$ cm und 10 cm recht genau den experimentellen Wert 2.

In diesem Resultat ist enthalten, daß der Abfall der symmetrischen Kraft mit der Entfernung durch (12) richtig wiedergegeben wird. E. Meyer macht für den Exponenten, wenn man $Z_{sym} = \frac{\text{const}}{\zeta^n}$ setzt, die Angabe, daß n von der Größenordnung 1 sei. Aus den numerischen Werten von Z_{sym}, die sich aus (12) für $k\zeta = 1$ und $k\zeta = 1/2$ ergeben, erhalte ich $n \sim 1{,}9$.

E. Meyer hat empirisch gefunden, daß man das logarithmische Dekrement aus der Kurve der symmetrischen Kraft berechnen kann, wenn man sie als Resonanzkurve der Intensität auffaßt; die Richtigkeit dieses Verfahrens ist nach (12) evident.

Obwohl noch keine Messungen vorliegen, seien doch einige Daten über den Schalldruck auf eine unbewegliche Scheibe mitgeteilt, der durch das erste, von der Resonanzfrequenz freie Glied in (12) dargestellt wird. Die Abhängigkeit der resonanzunabhängigen Kraft (Z_c) von der Entfernung ist dieselbe wie die der antisymmetrischen Kraft; man hat also bei den benutzten Frequenzen und Abständen einen Abfall ungefähr wie $1/\zeta^{4,5}$. Um die absolute Größe dieses Gliedes anschaulich zu machen, vergleiche ich es für die Umgebung der Resonanzfrequenz der Scheibe mit dem Maximalwert der antisymmetrischen Kraft $\left(Z^{(m)}_{asym}\right)$, der für $\nu = \nu_0 \pm \frac{\Delta \nu_0}{2\pi}$ eintritt; (12) ergibt

$$|Z_c| = \frac{3}{4\pi} \frac{m}{\varrho_0 b^3} \Delta \cdot \left| Z^{(m)}_{asym} \right|,$$

oder mit den oben angegebenen experimentellen Daten

$$|Z_c| \sim \frac{m}{2} \left| Z^{(m)}_{asym} \right|;$$

der resonanzunabhängige Teil des Schalldrucks ist also rund eine Größenordnung kleiner als das Maximum der antisymmetrischen Kraft. Wie aus der Diskussion von Z_{asym} folgt, ist Z_c in dem untersuchten Bereich eine Anziehung. Das stimmt mit dem Befund von E. Meyer überein, der eine Anziehung fand, als er die Gummimembran durch eine Pappscheibe ersetzte; er vermutete jedoch eine magnetische Anziehung zwischen dem Telephon und dem Gehänge der Torsionswage.

Nach (12) kann die Anziehung bei anderen Abständen und Frequenzen in Abstoßung umschlagen.

Zusammenfassend wird man sagen können, daß die Theorie den Beobachtungen gerecht wird, wenn man berücksichtigt, daß die Messungen sehr schwierig sind und die Rechnung nur eine Näherung darstellt.

II. Schalldruck auf einen Resonator

§ 1. Geschwindigkeitspotential

Das Geschwindigkeitspotential läßt sich aus zwei Termen zusammensetzen, die von der Quelle und dem Resonator fortlaufende Wellen darstellen. Als Schallquelle benutze ich die einfachste Näherung eines Telephons, eine „einfache Quelle" (vgl. I, § 2), die sich auf der z-Achse im Punkte $z = \zeta$ befinde. Ihr Potential ist

$$(1)\quad \Phi_2 = \Re e\, 2\pi i \nu \cdot \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{2\pi i \nu t - i k r_2}}{r_2} \quad (r_2\text{: Entfernung von der Quelle}).$$

Als Resonator nehme ich eine dünnwandige Kugel von dem Radius b und dem Mittelpunkt im Koordinatenanfangspunkt, die eine kleine kreisförmige Öffnung mit dem Flächeninhalt σ besitzt; deren Mittelpunkt sei auf der positiven z-Achse. Das vom Resonator im Außenraum verursachte Geschwindigkeitspotential kann (bei Unabhängigkeit vom Azimut) allgemein geschrieben werden:

$$(2)\quad \Phi_1 = \Sigma 2\pi i \nu H_n \mathfrak{H}_n(r) P_n(\mu) e^{2\pi i \nu t}.$$

Hier sind die H_n die noch unbestimmten Koeffizienten, die $P_n(\mu)$ Kugelfunktionen ($\mu = \cos\vartheta$), und

$$\mathfrak{H}_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{H^{(2)}_{n+1/2}(kr)}{\sqrt{kr}},$$

wo $H^{(2)(kr)}_{n+1/2}$ die Hankelsche Funktion 2. Art vom Parameter $n + 1/2$ und dem Argument kr ist. Gleichung (2) ist diejenige kugelsymmetrische Lösung der Wellengleichung $\Delta\Phi + k^2\Phi = 0$, die fortlaufende Wellen darstellt[1]) und im Unendlichen ver-

1) Es ist: $\mathfrak{H}_n(r) = i(-1)^n (kr)^n \left(\frac{1}{kr}\frac{d}{d(kr)}\right)^n \frac{e^{-ikr}}{kr}$.

schwindet. Im Innern des Resonators brauchen wir die Lösung der Wellengleichung, die für $r = 0$ endlich bleibt:

(2') $$\Phi_i = \Sigma 2\pi i \nu\, Y_n J_n(r) P_n(\mu) e^{2\pi i \nu t}.$$

Hier ist

$$J_n^{(r)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{I_{n+1/2}^{(kr)}}{\sqrt{kr}},$$

und $I_{n+1/2}^{(kr)}$ eine Besselsche Funktion.

Zur mathematischen Vereinfachung nehme ich an, daß die Öffnung des Resonators mit einer masselosen starren Scheibe verschlossen sei. Dann fordern die Randbedingungen, daß die Normalgeschwindigkeit der Luft in der Öffnung konstant sei, an den Resonatorwänden aber verschwinde, und daß die äußere Druckkraft auf die ganze Scheibe gleich der inneren auf dieselbe ist.

Ich gehe nun zur Bestimmung des Geschwindigkeitspotentials mittels der Randbedingungen.

An der Innenwand des Resonators gilt:

(3a) $$\Sigma 2\pi i \nu\, Y_n J_n'(b) P_n(\mu) e^{2\pi i \nu t} = 2\pi i \nu H e^{2\pi i \nu t}.$$

(H, die noch unbekannte Amplitude in der Öffnung, ist = const für $1 \geqslant \mu \geqslant \mu_0$, und $= 0$ für $\mu_0 \geqslant \mu \geqslant -1$; $b \sin \vartheta_0 \sim b\,\vartheta_0$ ist also der Radius der Öffnung, $b^2 \vartheta_0^{\,2} \pi = \sigma$ ihr Flächeninhalt. Der Akzent bei J_n bedeutet Ableitung nach r). Es ist daher

$$Y_n = \frac{2n+1}{2} \frac{1}{J_n'(b)} H \cdot \int_{\mu_0}^{1} P_n\, d\mu,$$

und mit der Abkürzung

(3') $$\int_{\mu_0}^{1} P_n\, d\mu = p_n$$

(4a) $$\Phi_i = \Sigma 2\pi i \nu \cdot \frac{2n+1}{2} \frac{J_n(r)}{J_n'(b)} P_n(\mu) \cdot p_n H e^{2\pi i \nu t}.$$

An der Außenwand ist

(3b) $$H_n \mathfrak{H}_n'(b) P_n(\mu) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{-ikr_3}}{r_3} \right)_{r=b} = H$$

und mit der Abkürzung

$$\frac{\beta^2}{12} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-1}^{+1} \frac{e^{-ikr_3}}{r_{3(r=b)}} \cdot P_n(\mu) \cdot d\mu = q_n$$

(4b) $$\Phi_1 = \Sigma 2\pi i \nu (H p_n - A q_n) \frac{2n+1}{2} \frac{\mathfrak{H}_n(r)}{\mathfrak{H}_n'(b)} P_n(\mu) e^{2\pi i \nu t}.$$

Jetzt sind die Geschwindigkeitspotentiale ausgedrückt als Funktion der (komplexen) Amplitude H der Öffnung; diese, und damit auch die Stelle größter Resonanz, wird durch die zweite Grenzbedingung bestimmt:

$$\int_{(\text{Öffnung})} (p_a - p_0)\, d\sigma = \int_{(\text{Öffnung})} (p_i - p_0)\, d\sigma \tag{5}$$

(p_a, p_i Druck im Außen- bzw. Innenraum; p_0 Normaldruck). Es ist $p - p_0 = -\varrho_0 \dot{\Phi}$; wenn ich aber den konstanten Faktor $2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t}$ weglasse, kann ich statt (5) auch schreiben

$$2\pi b^2 \int_{\mu_0}^{1} \Phi_a\, d\mu = 2\pi b^2 \int_{\mu_0}^{1} \Phi_i\, d\mu \quad (5')\quad (\Phi_a = \Phi_1 + \Phi_2).$$

Das Integral auf der Innenseite gibt nach (4a) und (3')

$$\int_{(\sigma)} \Phi_i\, d\sigma = 2\pi b^3 \sum \frac{2n+1}{2} \frac{J_n(b)}{J_n'(b)} p_n^2 H.$$

Aus den Reihenentwicklungen der Besselschen Funktionen findet man, wenn Glieder, die sich wie $k^2 b^2$ zu 1 verhalten, vernachlässigt werden:

$$\frac{J_0}{J_0'} = -\frac{3}{k^2 b}; \quad \frac{J_n}{J_n'} = \frac{b}{n}.$$

Daher ist

$$\left\{ \begin{aligned} \int_{(\sigma)} \Phi_i\, d\sigma &= -\frac{H\sigma^3}{k^2 V} + 2\pi b^3 H \sum_{n}^{1,\infty} p_n^2 \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \\ &= -\frac{H\sigma^3}{k^2 V} + H\sigma^{3/2} \cdot \eta. \end{aligned} \right. \tag{6a}$$

Wie nachher gezeigt werden soll, hat

$$\eta \equiv \sum_{n}^{1,\infty} p_n^2 \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \cdot \frac{2\pi b^3}{\sigma^{3/2}}$$

angenähert den Wert

$$\frac{11}{24\sqrt{\pi}} + \frac{9}{8\pi\sqrt{\pi}} = 0{,}46;$$

p_0 ist nach (3') $= \frac{1}{2}\vartheta_0^2 = \frac{\sigma}{2\pi b^2}$; $V = \frac{4\pi b^3}{3}$ ist das Volumen des Resonators.

Für das Integral $\int_{\mu_0}^{1} \Phi_a\, d\sigma$ bekommt man nach (4b) und (1) nach Abwerfung des Faktors $2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t}$

$$(7') \quad \left\{ \begin{array}{l} 2\pi b^2 \sum_n^{0,\infty} (H p_n^2 - A q_n p_n) \frac{2n+1}{2} \frac{\mathfrak{H}_n(b)}{\mathfrak{H}_n'(b)} \\ \qquad + \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{-ik(\zeta-b)}}{\zeta - b} \sigma . \end{array} \right.$$

In derselben Annäherung wie bei den entsprechenden Größen des Innenraums hat man

$$\frac{\mathfrak{H}_0}{\mathfrak{H}_0'} = -b(1-ikb) \frac{\mathfrak{H}_n}{\mathfrak{H}_n'} = -\frac{b}{n+1};$$

die erste Summe wird daher

$$-H\sigma^{3/2}\eta + \frac{ikH\sigma^2}{4\pi};$$

das zweite Glied ist zwar sehr klein gegen das erste, stellt jedoch das Dämpfungsglied höchster Ordnung dar. Die Glieder in (7'), die die Größen q_n als Faktor enthalten, rühren (vgl. 3b)) daher, daß der Resonator als starres kugelförmiges Hindernis auf die Schallwellen wirkt; sie sind, wenigstens in der Nähe der Resonanzstelle, klein gegen die Glieder, die H enthalten, die also durch die Luftbewegung in der Öffnung verursacht sind. Da sie zudem wie Potenzen von kb und b/ζ mit wachsendem n abnehmen (ausgenommen $n = 0$), berücksichtige ich nur das größte Glied mit $n = 1$; auch dieses stellt nur ein Korrektionsglied in der Bestimmung von H dar, wie man aus Gleichung (7a) ersehen wird. Mit

$$q_1 = \frac{\beta^2}{18} \frac{1+ik\zeta}{\zeta} \frac{e^{-ik\zeta}}{\zeta} \sim \frac{\beta^2}{18} \frac{1+ik\zeta^*}{\zeta^*} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \quad (\zeta^* = \zeta - b)$$

erhält man

$$(6b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_\sigma \Phi_a \, d\sigma = -H\sigma^{3/2}\eta + \frac{ikH\sigma^2}{4\pi} + b\frac{\beta^2 A}{24} \sigma \frac{1+ik\zeta^*}{\zeta^*} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \\ \qquad + \frac{\beta^2 A}{12} \sigma \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*}. \end{array} \right.$$

Die Bedingung

$$\int_{(\text{Öffnung})} \Phi_i \, d\sigma = \int_{(\text{Öffnung})} \Phi_a \, d\sigma$$

ergibt nach (6a) und (6b)

$$(7a) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{H\sigma}{k^2 V} + 2\eta H\sqrt{\sigma} - ik\frac{H\sigma}{4\pi} = \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \\ \qquad + \frac{b\beta^2 A}{24} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \frac{1+ik\zeta^*}{\zeta^*} + \cdots \end{array} \right.$$

($\zeta^* = \zeta - b$ = Entfernung Quelle-Resonatoröffnung).

Die Frequenz größter Resonanz ist danach bestimmt durch

$$(7\,b)\quad -\frac{H\sigma}{k_0^2 V}+2\eta H\sqrt{\sigma}=0,\ \text{oder}\ \nu_0=\frac{a}{\pi\sqrt{8\eta}}\frac{\sqrt[4]{\sigma}}{\sqrt{V}}\sim 5520\frac{\sqrt[4]{\sigma}}{\sqrt{V}}.$$

Diese Formel für die Resonanzfrequenz stimmt innerhalb der durchgeführten Näherung mit der von Helmholtz[1]) abgeleiteten überein; er erhielt für einen Resonator, dessen Öffnung mit einem seitlichen Rand versehen ist,

$$\nu_0=5620\frac{\sqrt[4]{\sigma}}{\sqrt{V}}.$$

Für das logarithmische Dekrement ergibt Gleichung (7a), die nur Strahlungsdämpfung in Rechnung zieht; $\Lambda=\frac{k\sqrt{\sigma}}{8\eta}$; es ist halb so groß wie bei Helmholtz. Vielleicht ist zugunsten der vorliegenden Berechnung eine Bemerkung von Lord Rayleigh[2]) anzuführen, der die Abklingungszeit eines durch Anschlagen zum Tönen gebrachten Resonators für größer hielt als die nach Helmholtz' Formel berechnete. In der bereits genannten Experimentaluntersuchung von Hippe scheinen jedoch andere Verhältnisse vorzuliegen; während der hier errechnete Wert des logarithmischen Dekrements unter den experimentellen Verhältnissen ($k\sim 0{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$; $\sigma\sim 0{,}5\ \mathrm{cm}^2$) $\Lambda\sim 0{,}02$ ergibt, fand Hippe $\Lambda\sim 0{,}13$ und $0{,}14$. Vielleicht war Strahlbildung nicht vermieden, die die vorliegende Theorie außer acht läßt; wahrscheinlich hat die Reibungsdämpfung einen merklichen Einfluß, da der Resonator nicht in Strenge unbeweglich ist. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, setze ich für das logarithmische Dekrement den experimentellen Wert ein. Die gewohnte Umschreibung von (7a) gibt mit (7b) (bei Vernachlässigung kleiner Größen in b/ζ und kb):

$$(7\,c)\quad H=\frac{\beta^2 A\nu^2}{24\eta\sqrt{\sigma}}\left(1+\frac{b}{2\zeta^*}\right)\frac{e^{-ik\zeta^*+i\frac{1}{2}kb+i\,\mathrm{arc\,tg}\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}}}{\zeta^*\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}}.$$

Ich gebe nun einige Ausdrücke für das Geschwindigkeitspotential an, die für die Berechnung des Schalldrucks benötigt werden.

---

1) H. Helmholtz, a. a. O.
2) Lord Rayleigh, Theorie des Schalls II, § 311.

Das Geschwindigkeitspotential des Außenraums ist

(8a) $$\Phi_a = \Phi_1 + \Phi_2$$

und (vgl. Gl. 1) das Potential der Schallquelle

(8b) $$\Phi_2 = -\frac{\pi \beta^2 A \nu}{6} \frac{\sin(2\pi\nu t - k r_2)}{r_2};$$

in sehr großen Entfernungen kann man dafür schreiben:

(8c) $$\Phi_2 = -\frac{\pi \beta^2 A \nu}{6} \frac{\sin(2\pi\nu t - kr + k\zeta\mu}{r}$$

(r_2: Entfernung von der Quelle; r: Entfernung vom Koordinatennullpunkt.) Das vom Resonator verursachte Potential Φ_2 wird für die Umgebung der Quelle und im Unendlichen benötigt. Die Darstellung geschieht zweckmäßig durch den Greenschen Satz

$$\Phi_1 = -\frac{1}{4\pi}\int_{(\sigma_1)} d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'} + \frac{1}{4\pi}\int_{(\sigma_1)} d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n}\frac{e^{-ikr'}}{r'},$$

wobei die Oberflächenintegrale über die gesamte Oberfläche des Resonators, oder, was dasselbe ist, über die äußere Oberfläche einschließlich der Öffnung zu erstrecken ist; die Randwerte sind in (4b) und (7c) gegeben. Die Anwendung des Greenschen Satzes für die Umgebung der Quelle liefert:

(8d)
$$\begin{aligned}
\Phi_1 = \Phi_{1\zeta} &- \frac{\beta^2 A \nu^2 \sqrt{\sigma}}{48\eta} \frac{\left(1+\frac{b}{2\zeta^*}\right)\sqrt{1+k^2\zeta^{*2}}}{\zeta^{*2}\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}} \times \\
&\sin\left[2\pi\nu t - 2k\zeta^* + \operatorname{arctg} k\zeta^* + \frac{1}{2}kb \right. \\
&\left. + \operatorname{arctg}\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}\right] r_2\mu_2 \\
&- \frac{b\beta^2 A^2 \nu^2 \sqrt{\sigma}}{48\eta\cdot\zeta^{*4}} \frac{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^{*4}}}{\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\frac{\lambda\nu^2}{\pi}\right)^2}} \times \\
&\sin\left[2\pi\nu t - 2k\zeta^* + \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta^*}{2-k^2\zeta^{*2}} \right. \\
&\left. + \operatorname{arctg}\frac{A\nu^2}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}\right] r_2\mu_2 \\
&+ \frac{\pi}{18} b^3\beta^2 A\nu \frac{\sqrt{(1+k^2\zeta^{*2})(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^{*4})}}{\zeta^{*5}} \times \\
&\sin\left[2\pi\nu t - 2k\zeta^* + \operatorname{arctg} k\zeta^* \right. \\
&\left. + \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta^*}{2-k^2\zeta^{*2}}\right] r_2\mu_2
\end{aligned}$$

($\Phi_{1\zeta}$ ist der Wert des Potentials am Ort der Quelle selbst; ϑ_2 ist der Polarwinkel mit der Quelle als Pol, $\mu_2 = \cos\vartheta_2$).

In sehr großen Entfernungen vom Koordinatennullpunkt erhält man:

$$(8e)\quad \begin{cases} \Phi_1 = \dfrac{\beta^2 A \nu^3 \sqrt{\sigma}}{48\eta\zeta^*} \dfrac{\left(1+\dfrac{b}{2\zeta^*}\right)}{\sqrt{(\nu^2-\nu_0^2)^2+\left(\dfrac{A\nu^3}{\pi}\right)^2}} \times \\ \qquad \dfrac{\sin}{r}\left(2\pi\nu t - kr - k\zeta^* + \dfrac{1}{2}kb + \dfrac{3}{2}kb\mu \right. \\ \qquad\qquad \left. + \operatorname{arctg}\dfrac{A\nu^3}{\pi(\nu^2-\nu_0^2)}\right) \\ \quad -\dfrac{\pi}{36} k b^3 \beta^2 A \nu \dfrac{\sqrt{1+k^2\zeta^{*2}}}{\zeta^{*2}} \times \\ \qquad \dfrac{\cos}{r}(2\pi\nu t - kr - k\zeta^* + \operatorname{arctg} k\zeta^*)\cdot\mu. \end{cases}$$

Bevor die Gleichungen (8) auf die Darstellung des Schalldrucks angewandt werden, sei die Berechnung von

$$\eta = \frac{2\pi b^3}{\sigma^{3/2}} \sum_n^{1,\infty} p_n^2 \left(1+\frac{1}{2n}\right)$$

nachgeholt. Wenn n nicht zu groß ist, kann man

$$p_n = \int_{\mu_0}^{1} P_n(\mu)\, d\mu$$

durch die Reihenentwicklung der Kugelfunktionen für die Umgebung des Poles ($\mu = 1$) ausdrücken:

$$P_n(\cos\vartheta) = 1 - n(n+1)\sin^2\frac{\vartheta}{2} + \ldots.$$

Wenn man nur Größen niederster Ordnung in $\pi b^2 \vartheta_0^2 \equiv \sigma$ beibehält, bekommt man:

$$p_n^2 = \left(\frac{\sigma}{2\pi b^2}\right)^2 \left[1 - n(n+1)\frac{\sigma}{4\pi b^2} + \ldots\right].$$

Diese Annäherung gilt offenbar nur, wenn n höchstens von der Größenordnung $\frac{1}{\vartheta_0}\sqrt{\frac{\pi b^2}{\sigma}}$ ist. Wenn $n > \frac{1}{\vartheta_0}$ ist, kann man die asymptotische Darstellung der Kugelfunktionen für große n benutzen, da ϑ_0 ein sehr kleiner Winkel ist:

$$P_n \sim \sqrt{\frac{2}{n\pi\sin\vartheta}} \sin\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\vartheta + \frac{\pi}{4}\right].$$

Daher ist

$$p_n \equiv \int_{\mu_0}^{1} P_n(\mu)\, d\mu = \frac{P_{n-1}^{(\mu_0)} - P_{n+1}^{(\mu_0)}}{2n+1}$$

$$\sim \sqrt{\frac{2}{n\pi\vartheta_0}} \left[\frac{1}{2n^2} \sin\left(n\vartheta_0 + \frac{\pi}{4}\right) - \frac{\vartheta_0}{n} \cos\left(n\vartheta_0 + \frac{\pi}{4}\right)\right],$$

$$p^2{}_n \sim \frac{2}{\pi n \vartheta_0} \left[\frac{1}{8n^4} + \frac{\vartheta_0^2}{2n^2} + \text{periodische Glieder}\right].$$

Die Summe über $p_n{}^2$ für $n = 1$ bis $n = \frac{1}{\vartheta_0}$ gibt nach den bekannten Summationsformeln $\frac{11}{48} \frac{\pi^{3/2}}{\pi\sqrt{\pi}\, b^3}$, die Summe über die größeren n, wenn man sie durch ein Integral ersetzt:

$$\frac{9\sigma^{3/2}}{16\pi^2\sqrt{\pi}\, b^3}.$$

Dabei ist die Summe über $p_n{}^2/n$ und die „periodischen Glieder" weggelassen, weil sie von höherer Größenordnung in σ ist. Man erhält demnach

$$\sum_n^{1,\infty} p_n{}^2 \sim \frac{\sigma^{3/2}}{2\pi b^3} \cdot \eta \sim \frac{\sigma^{3/2}}{2\pi b^3} \left(\frac{11}{24\sqrt{\pi}} + \frac{9}{8\pi\sqrt{\pi}}\right); \quad \eta \sim 0{,}46.$$

§ 2. Schalldruck auf den Resonator

Der Schalldruck, der hier als das Zeitmittel des Druckes definiert sei, ist

$$Z = -\int_{(\sigma_1)} \overline{(p - p_0)} \cos(nz)\, d\sigma, \tag{9a}$$

wobei das Integral über die gesamte Oberfläche des Resonators zu erstrecken ist.

Ebenso wie in I, § 5 ersetze ich dieses Integral durch Integrale über eine unendlich ferne Kugel (σ_3) und eine unendlich kleine Kugel um die Quelle (σ_2) durch Anwendung der Eulerschen Gleichungen:

$$Z = \int_{\sigma_2+\sigma_3} \overline{(p - p_0)} \cos(nz)\, d\sigma + \int \varrho\, \overline{v_z v_n}\, d\sigma, \tag{9b}$$

was schließlich mit

$$\overline{p - p_0} = -\frac{1}{2}\varrho_0 \overline{(\operatorname{grad}^2 \Phi} - \overline{\frac{1}{a^2}\dot{\Phi}^2)}$$

übergeht in:

$$(9\,c)\quad Z = -2\pi\varrho_0 \int\limits_{\sigma_3 (r \succ \infty)} d\mu \cdot \mu \cdot r^2 \overline{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)^2} + \pi \varrho_0 \int\limits_{\sigma_2 (r_2 \succ 0)} d\mu_2 \cdot \mu_2 \cdot r_2^2 \overline{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_2}\right)^2}.$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (8) in (9c) erhalte ich:

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} Z = {} & \frac{\varrho_0 \pi^2 b^3 \beta^4 A^2 \nu^2 \sqrt{(1+k^2\zeta^{*2})\left(1+\frac{1}{4}k^4\zeta^{*4}\right)}}{162\,\zeta^{*5}} \times \\ & \left\{\cos\left[2k\zeta^* - \operatorname{arctg} k\zeta^* - \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta^*}{2-k^2\zeta^{*2}}\right]\right. \\ & - \frac{k^3\zeta^{*3}}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^{*4}}}\left(1 - \frac{3}{10}k^2\zeta^{*2} + \frac{1}{56}k^4\zeta^{*4}\right) \times \\ & \left. \sin\left(k\zeta^* - \operatorname{arctg} k\zeta^*\right)\right\} \\ & - \frac{\varrho_0 \pi^2 \beta^4 A^2 \nu^4 \sqrt{\sigma}\left(1+\frac{b}{2\zeta^*}\right)\sqrt{1+k^2\zeta^{*2}}}{432\,\eta\,\zeta^{*3}} \times \\ & \left\{\cos\left[2k\zeta^* - \operatorname{arctg} k\zeta^* - \frac{kb}{2}\right] + \frac{b}{\zeta^*}\sqrt{\frac{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^{*4}}{1+k^2\zeta^{*2}}} \times \right. \\ & \cos\left[2k\zeta^* - \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta^*}{2-k^2\zeta^{*2}}\right] + \frac{2k^3\zeta^{*3}}{\sqrt{1+k^2\zeta^{*2}}} \times \\ & \left.\left(1 - \frac{1}{10}k^2\zeta^{*2} + \frac{1}{280}k^4\zeta^{*4}\right)\sin k\zeta^*\right\} \frac{\nu^2 - \nu_0^2}{(\nu^2-\nu_0^2)^2 + \left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2} \\ & - \frac{\varrho_0 \pi^2 \beta^4 A^2 \nu^4 \sqrt{\sigma}\left(1+\frac{b}{2\zeta^*}\right)\sqrt{1+k^2\zeta^{*2}}}{432\,\eta\,\zeta^{*3}} \times \\ & \left\{\sin\left(2k\zeta^* - \operatorname{arctg} k\zeta^* - \frac{kb}{2}\right) + \frac{b}{\zeta^*}\sqrt{\frac{1+\frac{1}{4}k^4\zeta^{*4}}{1+k^2\zeta^{*2}}} \times \right. \\ & \sin\left[2k\zeta^* - \operatorname{arctg}\frac{2k\zeta^*}{2-k^2\zeta^{*2}}\right] - \frac{2k^3\zeta^{*3}}{\sqrt{1+k^2\zeta^{*2}}} \times \\ & \left.\left(1 - \frac{1}{10}k^2\zeta^{*2} + \frac{1}{280}k^4\zeta^{*4}\right)\cos k\zeta^*\right\} \frac{\frac{A\nu^2}{\pi}}{(\nu^2-\nu_0^2)^2 + \left(\frac{A\nu^2}{\pi}\right)^2}. \end{aligned}\right.$$

Hier ist nötigenfalls statt

$$1 - \frac{3}{10}k^2\zeta^{*2} + \frac{1}{56}k^4\zeta^{*4} \text{ : } -3\frac{d^2}{d(k\zeta^*)^2}\frac{\sin k\zeta^*}{k\zeta^*}$$

und statt

$$k\zeta^*\left(1 - \frac{1}{10}(k\zeta^*)^2 + \frac{1}{280}k^4\zeta^{*4}\right) \text{ : } -3\frac{d}{dk\zeta^*}\frac{\sin k\zeta^*}{k\zeta^*}$$

zu setzen.

Das erste resonanzunabhängige Glied in (10) stellt den Druck auf eine starre, unbewegliche Kugel dar; das zweite Glied ist der in der Nähe der Resonanzstelle antisymmetrische, das dritte Glied der symmetrische Teil des Schalldrucks.

Zum Vergleich mit der vorstehend entwickelten Theorie können nur diejenigen Beobachtungen von G. Hippe[1]) herangezogen werden, bei denen die „Reaktionskräfte", d. h. der Rückstoß infolge Strahlbildung an der Resonatoröffnung, möglichst ausgeschaltet waren; vgl. G. Hippe, a. a. O., § 6 mit den Figg. 8—14. Hier sind im wesentlichen zwei Messungen in den Entfernungen Telephon-Resonator 4,58 und 5,10 cm mitgeteilt. Wegen dem Näherungscharakter der Theorie, die die Dimensionen von Resonator und Schallquelle als klein gegen ihren Abstand voneinander voraussetzt, ist ein eingehender quantitativer Vergleich zwischen Formel (10) und den Beobachtungen und damit eine Entscheidung über die Richtigkeit der Theorie, erst bei einem größeren Meßbereich, besonders in weiteren Entfernungen, aussichtsreich. Da mit einem zylindrischen Resonator mit Mundstück gearbeitet wurde, so ist die Möglichkeit einer weiteren Differenz zwischen Theorie und Messung gegeben. Schließlich ist es fraglich, ob sich an den Mundstücken der Resonatoren Ablösungserscheinungen (Wirbel- und Strahlbildung) völlig vermeiden lassen, wie es die Rechnung annehmen muß.

In der folgenden Diskussion bespreche ich § 6 der Arbeit von G. Hippe. Da bei kleineren $k\xi^*$, was bei den Messungen erfüllt ist, die Klammer im Ausdruck der antisymmetrischen Kraft [vgl. Gl. (10)] positiv ist, so ist Z_{asym} für $\nu < \nu_0$ positiv, und also eine Anziehung, da sich die Schallquelle auf der positiven z-Achse befindet; für $\nu > \nu_0$ findet dagegen Abstoßung statt. Kurz vor bzw. nach der Resonanzstelle weist Z_{asym} ein Maximum bzw. Minimum auf. Die Klammer im Ausdruck der symmetrischen Kraft ist in dem genannten Bereich ebenfalls positiv; Z_{sym} ist demnach negativ und eine Abstoßung, die an der Resonanzstelle ein Maximum hat. Das resonanzunabhängige Glied ist eine Anziehung. Der angegebene Verlauf der drei Kraftglieder entspricht dem Schall-

1) G. Hippe, a. a. O.

druck auf eine resonierende Membran (vgl. Teil I) und ist im Einklang mit den Beobachtungen. Bei anderen Frequenzen und Abständen ist jedoch ein Umschlagen von Anziehung und Abstoßung zu erwarten.

Ferner hat Hippe die Proportionalität des Schalldrucks mit dem Quadrat der Amplitude der Telephonmembran im Einklang mit der vorliegenden Rechnung festgestellt.

Das resonanzunabhängige Glied des Schalldrucks (von Hippe „Schellbachsche Kraft" genannt) hat Hippe dadurch gemessen, daß er die Öffnung des Resonators verstopfte und auf diese Weise die Resonanzglieder unterdrückte. Er erhielt eine Anziehung, die an der Resonanzstelle ($\nu \sim 530$ Hertz) in 4,58 und 5,10 cm Abstand Telephonresonator ungefähr 0,003 bzw. 0,0015 dyn betrug und etwa proportional mit ν^2 verlief. Das letztgenannte Verhalten ergibt sich aus (10) daraus, daß die Klammer nahezu konstant bleibt, wenn die Frequenz nicht zu stark variiert wird; dann ist der Faktor ν^2 vor der Klammer ausschlaggebend. Das Verhältnis der Anziehungen in den beiden Entfernungen wird durch

$$\left(\frac{5{,}10}{4{,}58}\right)^5 \sim 1{,}7$$

gemäß (10) befriedigend wiedergegeben. Die Formel läßt einen Abfall mit der Entfernung ungefähr wie $1/\zeta^{*4,5}$ erwarten ($k\zeta^* < 1$). Mit den folgenden Daten: Radius der Telephonmembran $\beta = 2{,}5$ cm; mittlerer Radius des Resonators $b = 2{,}7$ cm (aus der Formel für die Resonanzfrequenz rückwärts berechnet); $\nu_0 = 530$ Hertz; maximale Amplitude der Telephonmembran $A = 0{,}01$ cm (diese Zahl ist nur angenommen; sie wird mit Hippes Angabe „relativ geringe Schallstärke" vereinbar sein) erhalte ich für $\zeta^* = 5$ cm: $Z_{\text{Schellbach}} \sim 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ dyn. Doch muß ausdrücklich bemerkt werden, daß diese Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung davon abhängt, daß in der Formel bei $Z_{\text{Schellbach}}$ ζ^* (und nicht $\zeta = \zeta^* + b$) geschrieben ist. Dies ist in der beabsichtigten Näherung, die nur das erste Glied mitnimmt, erlaubt, jedoch nicht zwangsläufig; wegen der 5. Potenz kann der Unterschied bei kleinen Entfernungen eine Größenordnung ausmachen. Die theoretischen Voraussetzungen sollten beim resonanzunabhängigen Teil des Schalldrucks im wesentlichen zutreffen. (In dem

Ausdruck der antisymmetrischen und symmetrischen Kraft ist — in dem ausschlaggebenden Gliede — das Auftreten von ζ^* zwangsläufig; denn es wird bedingt durch die Luftbewegung in der Resonatoröffnung, und die Darstellung des Potentials durch den Greenschen Satz erfordert ζ^*.)

In dem Bereich $k\zeta^*: 0{,}45 \rightarrow 0{,}80$, in dem wohl nur Beobachtungen angestellt wurden, nimmt die Klammer bei Z_{asym} langsam ab (von 1,21 auf 1,17), während sie bei Z_{sym} praktisch konstant ist ($\sim 0{,}42$). Infolge des Faktors vor der Klammer gibt (10) dann einen Abfall von Z_{asym} mit nahezu der 3. Potenz, während Z_{sym} etwa wie $1/\zeta^{*2{,}85}$ abnimmt. Die „Unsymmetrie" der Resonanzkraft muß demnach mit wachsendem Abstand Telephonresonator etwas zunehmen; die „Unsymmetrie" entnimmt man leicht den Kurven, die den Schalldruck (nach Abzug der resonanzunabhängigen Kraft) als Funktion von ν geben; sie ist das Verhältnis der maximalen Abstoßung zur maximalen Anziehung, oder wie in Teil I begründet:

$$U \sim \frac{\left| Z_{asym}^{(m)} \right| + \left| \frac{1}{2} Z_{sym}^{(m)} \right|}{\left| Z_{asym}^{(m)} \right| - \frac{1}{2} \left| Z_{sym}^{(m)} \right|}.$$

(Der Index m bedeutet den Maximalwert, der für Z_{asym} für

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\Lambda \nu_0}{2\pi}$$

und für Z_{sym} für $\nu = \nu_0$ eintritt. (10) ergibt für $\zeta^* = 4{,}5$ cm $U \sim 1{,}95$, für $\zeta^* = 5{,}0$ cm $U \sim 2{,}05$ und für $\zeta^* = 8{,}0$ cm $U \sim 2{,}2$.

Hippe macht keine quantitativen Angaben über das Anwachsen der Unsymmetrie mit der Entfernung; aus den beiden mitgeteilten Kurven entnimmt man ein Anwachsen von etwa 2,5 auf 2,6. Größe und Anwachsen der Unsymmetrie scheinen demnach wenigstens in der Größenordnung getroffen zu sein. Mit den oben angegebenen Daten und dem Flächeninhalt der Resonatoröffnung $\sigma \sim 0{,}5$ cm^2 und dem logarithmischen Dekrement $\Lambda \sim 0{,}135$ erhalte ich für das Maximum der antisymmetrischen Kraft bei $\zeta^* = 5$ cm : $7 \cdot 10^{-3}$ dyn, in naher Übereinstimmung mit der Messung; $Z_{sym}^{(m)}$ ist ungefähr $^2/_3$ mal so groß. Diese Übereinstimmung darf nur als eine solche der

Größenordnung nach aufgefaßt werden; denn die Größe der Telephonamplitude ist nicht vom Experimentator angegeben und aus der resonanzunabhängigen Kraft konnte sie nicht einwandfrei bestimmt werden. Man wird jedoch rückblickend sagen können, daß die Theorie der stetigen Potentialströmung auch auf diesem neu behandelten Gebiet die charakteristischen Züge wiedergibt.

Es seien noch einige Bemerkungen über Beobachtungen, bei denen Strahlbildung eine Rolle spielt, angefügt. Hippe beobachtete, daß bei geeigneter Erregung und Form des Mundstücks des Resonators die Abstoßung auf mehr als das Fünffache wachsen kann, wenn die Telephonamplitude im Verhältnis von 5:6 vergrößert wird. Für einen Ton wenig unterhalb der Resonanzstelle erhielt er bei schwachen Intensitäten eine Anziehung proportional der Schallintensität [wie es Gl. (10) fordert], bei größeren Intensitäten aber eine Umkehr und schließlich eine starke Abstoßung proportional der Schallintensität. In diesen beiden Fällen ist wohl das Stadium verfolgt, in dem sich der Übergang von dem Zustand, in dem vorwiegend stetige Potentialströmung vorliegt, zu ausgesprochener Strahlbildung vollzieht. — Erstaunlich ist vielleicht die Angabe Hippes, daß bei seinem akustischen Reaktionsapparat Kräfte bis 30 g-Gewicht auftreten können. Der Reaktionsapparat bestand aus einem Resonator mit geeignetem Mundstück, dessen Rückwand durch die erregende Telephonmembran gebildet wurde. Folgende rohe Überschlagsrechnung soll die beobachtete Größenordnung der Kräfte verständlich machen. Man wird annehmen können, daß hier die Druckverhältnisse an der Außenwand des Resonators gegenüber dem Innendruck zu vernachlässigen sind. Die Integration der Eulerschen Gleichungen über den Innenraum, wo die Strömung vermutlich stetig ist, ergibt dann für den Innendruck:

$$Z = -\int_{\text{(Innenwand)}} \overline{(p - p_0)} \cos(n z)\, d\sigma = +\int_{\text{(Öffnung)}} \overline{(p - p_0)} \cos(n z)\, d\sigma + \int \overline{\varrho v_n v_n}\, d\sigma - \int \overline{\frac{\partial \varrho w}{\partial t}}\, d\tau .$$

Mit

$$\overline{p - p_0} = -\frac{1}{2}\varrho_0 \left(\overline{\operatorname{grad}^2 \Phi} - \frac{1}{a^2}\overline{\dot{\Phi}^2}\right)$$

erhalte ich, wenn nur das Hauptglied beibehalten wird:

$$Z = -\frac{1}{2}\varrho_0 \sigma \overline{v_s^2}\Big|_{\text{Öffnung}} = -\frac{1}{2}\varrho_0 a^2 \sigma \cdot \overline{\left(\frac{v_s}{a}\right)^2} \sim 0{,}3 \cdot 10^7 \cdot \overline{\left(\frac{v_s}{a}\right)^2}.$$

(σ = Flächeninhalt der Öffnung $\sim 0{,}5$ cm^2;
a: Schallgeschwindigkeit).

Wenn ich $\overline{(v_s/a)^2}$ zu 10^{-3} annehme, was mir mit den experimentellen Verhältnissen vereinbar scheint, so erhalte ich gerade Z zu $30 \cdot 10^3$ dyn oder 30 g-Gewicht. Man erkennt die Analogie der obigen Formel mit der bekannten Gleichung bei der Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit:

$$p_{\text{dynamisch}} = p_{\text{statisch}} - \frac{1}{2}\varrho v^2.$$

Es handelt sich hier also um einen Rückstoß in derselben Art wie etwa beim Segnerschen Wasserrade.

(Eingegangen 26. März 1927)

6. *Die Erdachsvibration eine Folge der Sonnentätigkeit; von Richard Kolisko*

Zur Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus benützt man zur schnellen Bearbeitung größerer Gebiete einen um eine vertikale Achse frei drehbaren Magnetstab von der Polstärke M und läßt denselben um seine Ruhelage schwingen. Die Schwingungsdauer t ist gleich

(1) $$\sqrt{\pi^2 \cdot H \cdot \frac{K}{M}},$$

worin bedeuten:

t = Schwingungsdauer,

π = Ludolphsche Zahl,

H = Horizontalintensität des Erdmagnetismus am Meßort,

K = Trägheitsmoment des Magnetstabes um seine Umdrehungsachse,

M = magnetisches Moment des Magnetstabes.

Die Horizontalintensität ergibt sich aus obiger Formel (1)

(2) $$H = \frac{t^2 \cdot M}{\pi^2 \cdot K}.$$

Wendet man diesen physikalischen Lehrsatz auf die Erde, die ja bekanntlich eine magnetische Kugel ist, an, so muß sich das magnetische Feld berechnen lassen. Bis jetzt sind aber nur ganz kleine Schwingungen der Erdumdrehungsachse mit einer 11jährigen Periode festgestellt worden, deren maximale Ausschläge am Pol etwa 16 Meter betragen und deren Erscheinung bis jetzt nicht erklärt werden konnte. Setzen wir in Formel (2) für die Polstärke M das magnetische Moment der Erde mit $8 \cdot 10^{25}$ absoluten Einheiten, und für das Trägheitsmoment K das der Erde ein, so können wir aus obiger Formel (2) die Feldstärke berechnen, welche diese Schwingung erzeugt.

Das Trägheitsmoment der Erde ist:

$$J = \frac{m \cdot 8 \cdot \pi \cdot a^4 \cdot b}{15 \cdot g}, \tag{3}$$

worin bedeuten:

m = spezifisches Gewicht der Erde zu 5505 g nach Helmert,
g = Erdbeschleunigung, im Mittel, mit 980,61 cm angenommen,
a = große Erdhalbachse in Zentimetern mit 637,820.000 cm nach Helmert,
b = kleine Erdhalbachse in Zentimetern, mit 635,684.000 cm mit einer Erdabplattung von $\frac{1}{298,2}$ nach Helmert.

H ergibt sich dann, bei Einsetzung des siderischen Sonnenjahres, mit $31{,}558 \cdot 149.35$ Sekunden und unter Berücksichtigung, daß $1/t$ einem Zeitraum von etwa 11 Jahren entspricht, zu ungefähr $6{,}5 \cdot 10^{-8}$ absoluten Einheiten.

Die Gravitationskonstante des Newtonschen Gesetzes hat fast dieselbe Größenordnung und zwar $6{,}67 \cdot 10^{-8}$ Dyn.

Das Coulombsche Gesetz hat dieselbe Form wie das Newtonsche Gravitationsgesetz, nur kommt im Newtonschen Gesetz die Gravitationskonstante hinzu.

Setzt man für die auszurechnende Feldstärke die Größenordnung der Gravitationskonstante ein, so erhält man einen Zeitraum von 11,0591432 Jahren; derselbe entspricht dem Zeitintervalle, innerhalb welchem ein Maximum der magnetischen Erdstörungen durch Sonnenflecken zu verzeichnen ist. Nimmt man an, daß die Sonnentätigkeit auf allen Punkten derselben ungefähr gleich ist, was aber nicht ganz zutrifft, so käme man zu der Meinung, daß dieser Wechsel, vielmehr das Maximum, eintritt, wenn dieselben Erdpunkte sich denselben Sonnenpunkten gegenüberstehen. Man wäre dann in der Lage, die Rotationsdauer der Sonne um ihre Achse zu berechnen und erhält eine theophantische Gleichung, deren eine Unbekannte eine ganze Zahl sein muß, von der Form:

$$11{,}0591432 \cdot y - x = 0{,}0591432, \tag{4}$$

worin bedeutet:

y = das Verhältnis der Umlaufszeit der Erde um die Sonne zur Umdrehung der Sonne um ihre Achse (T).

Bei verschiedenem x erhält man:

$x = 150$, $T = 26$ Tage 22 Stunden 3 Min. 5,1 Sek.,
$x = 149$, $T = 27$ „ 2 „ 23 „ 12,2 „ ,
$x = 148$, $T = 27$ „ 6 „ 46 „ 41,35 „ .

Die Schwingungsdauer t mit etwa 33 Tagen ist gleich der auf unendlich kleine Schwingungen reduzierten Schwingungsdauer, da die Ausschlagsamplitude nur ein Bruchteil einer Bogensekunde groß ist.

Nach den neuesten Forschungen gilt das Biot-Savartsche Gesetz für einen geraden Leiter auch für eine Kugel, wenn die gesamte ihr zufließende Elektrizitätsmenge berücksichtigt wird. Die Feldstärke ist gleich dem doppelten Gesamtstrom, gebrochen durch den Kugelhalbmesser.

Legen wir unsere gefundene Feldstärke der Rechnung zugrunde, so erhalten wir einen Gesamtstrom von 21,2 absoluten Einheiten. Aus den gemessenen Leitfähigkeiten und dem Potentialgefälle ergibt sich ein mittlerer Erdstrom von $0{,}3 \cdot 10^{-16}$ absoluten Einheiten pro cm², während nach vorliegender Rechnung sich ein Erdstrom von $0{,}30896904 \cdot 10^{-16}$ absoluten Einheiten einstellt.

(Eingegangen 22. April 1927)

7. *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome; von Hans Kerschbaum*

(Hierzu Tafel III)

Über Messungen der Leuchtdauer der Atome liegen mannigfache Resultate vor (1—6). Es wurde bisher festgestellt, daß die Leuchtdauer eine spezifische Konstante des Elementes ist und zwar je eine bestimmte für die Bogenlinien und für die Funkenlinien eines Elementes. Eine systematische Ordnung der erhaltenen Werte ist jedoch nicht zu übersehen. Durch neue Erweiterung der Messungen sollte versucht werden, eine Übersicht zu erhalten. Die vorliegende Arbeit enthält die Messungen der Leuchtdauer der Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba). Der Unterschied der Leuchtdauer der Bogen- und Funkenlinien eines Elementes bleibt bestehen, doch wurde bei Strontium und Barium ein weiterer Unterschied innerhalb der Funkenlinien eines Elementes gefunden. Die Gesamtübersichtstabelle am Schlusse der Arbeit zeigt, daß auch diese Messungen nicht genügen, eine systematische Ordnung der Werte für die Elemente herzustellen.

Die Methode der Messung der Leuchtdauer der Atome wurde bei dieser Arbeit unverändert gelassen (1, 2, 4). Geschwindigkeitsmessung und Schwärzungsmessung wurde gleichzeitig vorgenommen mit Hilfe zweier großer Steinheilspektographen mit je drei Flintglasprismen und den Öffnungsverhältnissen 1 : 2,8 (Abklingungsmessung, zwei Zeisstessare 50 cm Brennweite), 1 : 4,8 (Geschwindigkeitsmessung). Die Dopplerverschiebung wurde mit dem registrierenden Photometer von P. P. Koch gemessen, die Schwärzungsmessungen der Linie und des Vergleichskeiles mit dem Hartmannschen Mikrophotometer. Der Absorptionsindex der Flüssigkeit [vgl. letzte Arbeit (4)] für den Absorptionskeil (Winkel β, $\gamma = \operatorname{tg}\beta = 0{,}071$) wurde jeweils für die entsprechende Linie mit dem Spektralphotometer von König-Martens bestimmt. Die Berechnung

des Absorptionsindex für die auszuwertende Spektrallinie geschah wie in der letzten Arbeit (4) teils durch direkte Angleichung von Keil und Linie, teils durch Umrechnung. Als photographische Platte wurde die Platte Elur 22 von Ernst Lomberg A.-G. benutzt, die durch ihre hohe Empfindlichkeit, Schleierfreiheit und feines Korn ein angenehmes Arbeiten ermöglicht.

Zur Erzeugung von hellen Erdalkalikanalstrahlen wurde die schon früher genau beschriebene Methode (4) für die Alkalistrahlen benutzt. Geringfügige technische Änderungen brachten einige Erleichterungen. Die wichtigste Änderung war der Gebrauch eines Entladungsrohres aus Jenaer Supremaxglas, das durch seine Temperaturempfindlichkeit einen langen Gebrauch der Röhre ermöglichte. Die hohe Verdampfungstemperatur der Erdalkalisalze (Chloride) ergab eine noch größere Konstanz und eine längere Dauer der Strahlen als bei den Alkalistrahlen. Für die Aufnahmen wurden etwa je 2—3 Anoden benötigt (etwa 4 Stunden Belichtungszeit). Die Spannung wurde möglichst konstant gehalten (Kontrolle durch eine Funkenstrecke) und betrug bei den Elementen etwa 20—25000 Volt. Daß die Entladung fast ganz konstant war, zeigte sich in den Dopplerverschiebungsaufnahmen. Die verschobene Linie war sehr scharf, wodurch die Genauigkeit der Geschwindigkeitsmessung wesentlich zunahm. Bild 1, 2, 3 (Taf. III) gibt die Aufnahmen der Abklingung wieder. Die geringen Spuren von H_2, N_2, die sich auf der Platte zeigen — von N_2 erscheint nach langer Belichtung die Bande 428 $\mu\mu$ — sind nicht zu vermeiden. Doch zeigte die Geschwindigkeitsaufnahme, daß diese Verunreinigungen nur im Anfang während der Reinigung des Salzes auftreten, solange der Metallstrahl noch gar nicht eingesetzt hat. Kürzere Belichtungszeiten ließen diese Verunreinigungen fast ganz verschwinden.

Die Fehlergrenze dürfte bei vorsichtiger Schätzung etwa 15—20 Proz. sein, doch glaube ich annehmen zu dürfen, daß sie in Wirklichkeit im allgemeinen darunter liegt (vgl. die Ausführungen in der früheren Arbeit). (4)

Es wurden bei den einzelnen Elementen folgende Linien gemessen. Die eingeklammerten Linien wurden, da sie nur schwach auftraten, nicht exakt gemessen.

Calcium [1]) Bogenlinie 4226 Å HS. $m = 1$;
Funkenlinie 3933 Å II NS. $m = 2$, 3968 Å II NS. $m = 2$.
Die Bogenlinien im blauen-blaugrünen Gebiet zeigten denselben Typus, treten jedoch für die Messung zu schwach auf.

Strontium Bogenlinie 4607 Å HS. $m = 2$.
Funkenlinie 4077 Å, 4216 Å II NS. $m = 2$,
4305 Å II NS. $m = 3$,
(4161 Å II NS. $m = 3$).

Barium Funkenlinie 4554 Å II NS. $m = 2$,
4934 Å II NS. $m = 2$,
(4900 Å, 4525 Å II NS. $m = 3$),
4130 Å I NS. $m = 4$.

Um volle Sicherheit über die Richtigkeit der Zuordnung der Träger der Spektrallinien zu erhalten, wurden elektrische Ablenkungsaufnahmen hergestellt. Die Anordnung war die gleiche wie sie in den früheren Arbeiten angegeben wurde. (7, 8) Kondensatorfläche 2×3 mm Abstand etwa 1 mm Feld 1800 bis 2500 Volt. Das Ergebnis der Messungen war die volle Bestätigung der oben angegebenen Zuordnung. Die Funkenlinien hatten untereinander alle gleiche Ablenkung. Bild 4 (Taf. III) gibt das Ablenkungsbild von Strontium wieder. Bemerkenswert ist, daß die Funkenlinien der Elemente praktisch vollkommen abgelenkt werden, d. h. daß im Beobachtungsraum gar keine Neuanregung bzw. ruhendes Leuchten von den Elementen vorhanden ist.

W. Wien hat in seiner Arbeit (9) über die magnetische Ablenkung der Spektrallinien dargestellt, daß, um eine vollständige Kenntnis über die Natur der Träger der Lichtemission zu erhalten, die spezifische Ladung der Teilchen zu messen ist. Das bedeutet, daß außer der elektrischen Ablenkung der Spektrallinien auch die magnetische untersucht werden muß. Als die Unterschiede in der Leuchtdauer der Funkenlinien bei den Erdalkalien auftraten, wurde versucht, auch die magnetische Ablenkung der Erdalkali zu erhalten, um eine etwaige Erklärung hervorzurufen. Leider führten diese Versuche zu keinem Erfolg. Durch das angelegte magnetische Feld wurden trotz Anwendung von Kompensationsfeldern und starkem Eisen-

1) Zuordnung nach Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren.

schutz die Entladungsverhältnisse in der Entladungsröhre so gestört, daß keine Erdalkalikanalstrahlen nach der bisherigen Methode erzeugt werden konnten. Vielleicht ist es möglich, mit Hilfe einer Entladungsröhre aus durchsichtigem Quarz und sehr starken Kompensationsfeldern die Entladung in gewohnter Weise und damit die magnetische Ablenkung zu erhalten. Es wurden wegen der hohen Kosten und der Unsicherheit des Gelingens die Versuche vorerst zurückgestellt. Sollten sie später für eine Deutung unerläßlich sein, könnten sie von neuem aufgenommen werden.

Ergebnisse

Es wurde oben erwähnt, daß die Dopplerverschiebung, die zur Geschwindigkeitsmessung benutzt wurde, bei den Linien der Erdalkalimetalle besonders scharf und gut meßbar

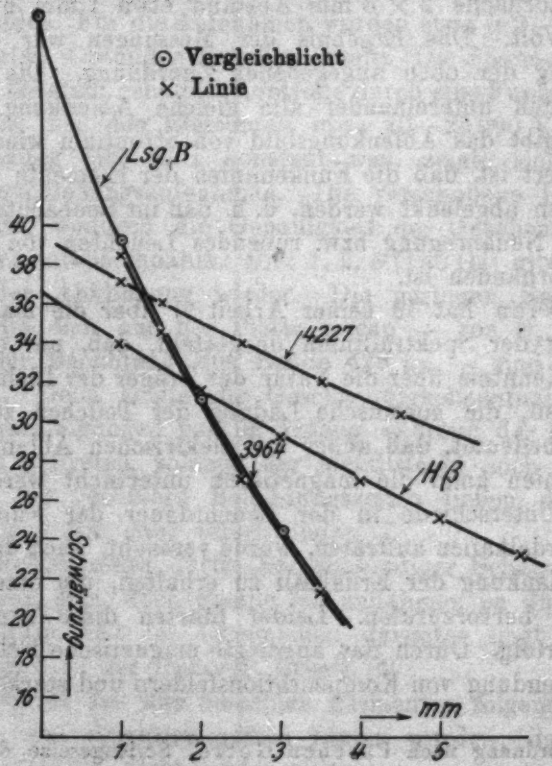


Fig. 1. Calcium

waren. Die Dopplerverschiebung wurde an allen oben genannten Linien (auch den eingeklammerten) gemessen und es ergaben sich folgende Durchschnittsgeschwindigkeiten für die verschie-

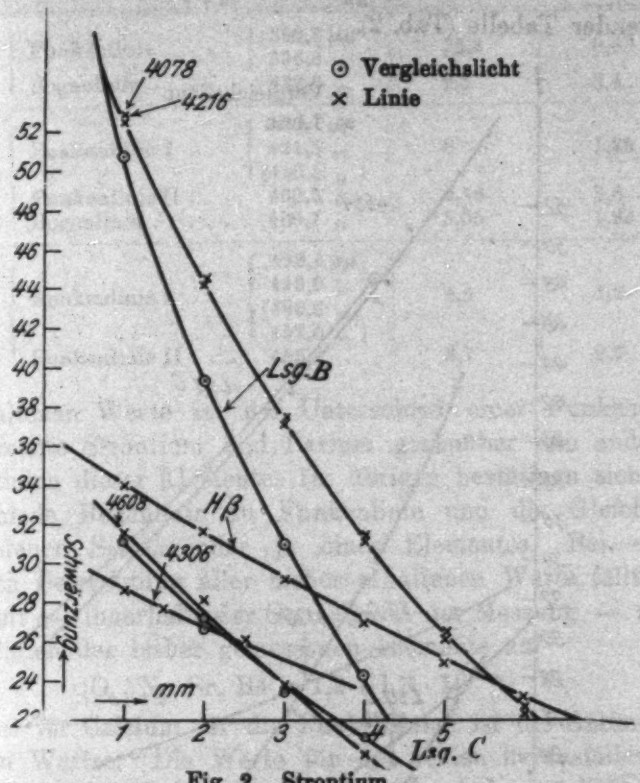


Fig. 2. Strontium

denen Elemente. Es wurden unter den einzelnen Funkenlinien keine Unterschiede festgestellt.

Tabelle 1

Element		$V \cdot 10^7$
Calcium	Funkenlinie	3,13
	Bogenlinie	2,1
Strontium	Funkenlinie	1,9
	Bogenlinie	1,4
Barium	Funkenlinie	1,4
	Bogenlinie	—

Über die Auswertung der Schwärzungsplatten ist früher (1, 4) alles Wesentliche gesagt. Die Figg. 1, 2, 3 geben je von

einer Platte die Ausmessung für die drei Elemente wieder. Als Mittelwert für 2α die Dämpfungskonstante ($2\alpha = k\gamma v$) und T die Leuchtdauer $\frac{1}{2\alpha} = T = \frac{1}{k\gamma v}$, ergaben sich die Werte folgender Tabelle (Tab. 2).

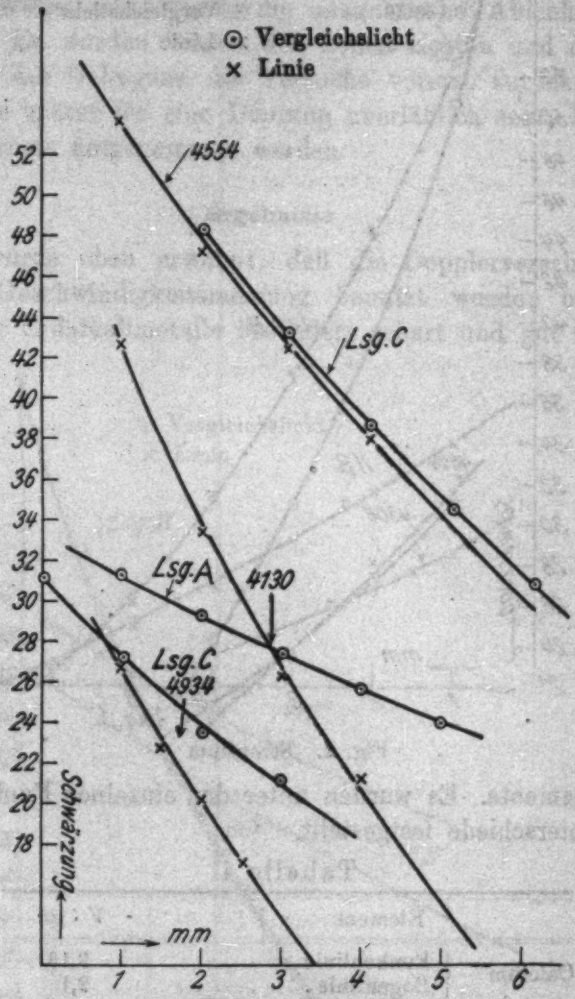


Fig. 3. Barium

Wie schon im Anfang gesagt, lassen auch diese Ergebnisse zusammen mit den früher erhaltenen Werten keine übersichtliche Ordnung noch augenfällige Anhaltspunkte für die theoretische Deutung zu. Das merkwürdigste Ergebnis der

Tabelle 2

Element			$2\alpha \cdot 10^{+7}$	$T \cdot 10^{-8}$
Calcium	Funkenlinie	393,3 μμ 396,8 „	15,4	0,65
	Bogenlinie	422,6 „	2,8	3,4
Strontium	Funkenlinie I	407,7 μμ 421,5 „ (416,5 „)	8	1,25
	Funkenlinie II	430,5 „	2,78	3,6
	Bogenlinie	460,7 „	5,05	1,98
Barium	Funkenlinie I	493,4 μμ 413,0 „ (490,0 „ 452,5 „)	8,3	1,2
	Funkenlinie II	455,4 „	3,7	2,7

letzterhaltenen Werte ist der Unterschied einer Funkenlinie der Elemente Strontium und Barium gegenüber den anderen Funkenlinien dieser Elemente. Im übrigen bestätigen sich die Unterschiede Bogenlinie zu Funkenlinie und die Gleichheit verschiedener Serienglieder je eines Elementes. Bei einer kritischen Betrachtung aller bisher erhaltenen Werte fällt die Gleichheit — innerhalb der Genauigkeit der Messung — aller Funkenlinien der bisher gemessenen Elemente auf

$$(O_2, N_2, Sr, Ba \sim 1{,}2—1{,}3 \cdot 10^{-8}).$$

Der Wert für Calcium für die Funkenlinien ist die Hälfte des sonstigen Wertes. Die Werte für die beiden herausfallenden Funkenlinien des Strontium und Barium sind natürlich ganz verschieden von dem Einheitswert. Eine Entscheidung über die Realität oder die Zufälligkeit dieses Einheitswertes ist heute noch unmöglich.

Zusammenfassung

Es wurde auf Grund der schon früher beschriebenen Methode die Leuchtdauer der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium gemessen.

Ein Unterschied von je einer Funkenlinie des Strontium und Barium gegenüber den anderen Funkenlinien dieser Elemente wurde gefunden.

Die elektrische Ablenkung der Spektrallinien dieser Elemente wurde untersucht.

Nachstehende Tabellen geben eine Übersicht über die bisherigen Messungen der Leuchtdauer und der einzelnen Linien, an denen die Leuchtdauer gemessen wurde. Die mit einem Stern versehenen Werte wurden von E. Rupp gemessen.

Element	Gemessene Linien
Wasserstoff	Balmerserie H_α H_β H_γ Lymanserie 1216 Å 1021 Å
Helium . . .	Bogenlinien 4472 Å 3889 Å
Lithium . .	Bogenlinien 6708 Å HS. 2 6103 Å I NS. 3 4603 Å I NS. 4 4132 Å I NS. 5
Stickstoff . .	Funkenlinien 5335 Å 5005 Å 443 $\mu\mu$, 399 $\mu\mu$ Bogenlinien 6610 „ 4113 „ 4105 Å
Sauerstoff .	Funkenlinien 467 $\mu\mu$ 459 $\mu\mu$ 441 $\mu\mu$ 435 $\mu\mu$ 419 $\mu\mu$ Bogenlinien 6158 Å HS. 3 4368 Å I NS. 4
Natrium . .	Bogenlinien 5889 Å HS. 2 4500 Å I NS. 7
Kalium . . .	Bogenlinien 4044 Å HS. 3
Calcium . .	Funkenlinien 3933 Å II NS. 2 3968 Å II NS. 2 Bogenlinien 4226 Å HS. 1
Strontium .	Funkenl. I 4077 Å 4215 Å II NS. 2 (4161 Å II NS. 3) Funkenl. II 4305 Å II NS. 3 Bogenlinien 4607 Å HS. 2
Barium . . .	Funkenl. I 4934 Å II NS. 2 4130 Å I NS. 4 (4900 Å 4525 Å NS. 3) Funkenl. II 4554 Å II NS. 2

$T \cdot 10^{-3}$

Element		W. Wien	H. Kerschbaum
Wasserstoff .	Balmerserie	1,85	1,84
	Lymanserie	0,67	—
Helium		1,84	—
Lithium		—	6,51 (5,2*)
Stickstoff . .	Funkenlinie	—	1,35
	Bogenlinie	—	9,45
Sauerstoff . .	Funkenlinie	1,53	1,53
	Bogenlinie	—	14,9
Natrium		—	3,7
Kalium		—	2,9*
Calcium . . .	Funkenlinie	—	0,65
	Bogenlinie	—	3,4
Strontium . .	Funkenlinie I	—	1,25
	Funkenlinie II	—	3,6
	Bogenlinie	—	1,98
Barium	Funkenlinie I	—	1,2
	Funkenlinie II	—	2,7
Quecksilber .	Bogenlinie	1,82	—
	2536 Å	9,8	—

Hrn. Geheimen Rat Prof. W. Wien danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung seiner Apparate.

München, Physikal. Institut der Universität, April 1927.

Literaturverzeichnis

Über Messungen der Leuchtdauer

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. 66. S. 229. 1920.
3) W. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 483. 1924.
4) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 465. 1926.
5) E. Rupp, Ann. d. Phys. 80. S. 528. 1926.
6) W. Wien, Ann. d. Phys. (erscheint demnächst).

Elektrische Ablenkung der Spektrallinien

7) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.
8) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 477. 1926.

Magnetische Ablenkung der Spektrallinien

9) W. Wien, Ann. d. Phys. 81. (Ergänzungsheft 1926.)

(Eingegangen 13. April 1927)

8. *Eine Ableitung des Gesetzes von Wiedemann-Franz aus dem zweiten Hauptsatz;* von *A. March*

Bekanntlich vermochte die von Drude begründete Elektronentheorie der Metalle eine sehr einfache Erklärung des Gesetzes von Wiedemann-Franz-Lorenz zu geben. Nimmt man mit Drude für die die mittlere kinetische Energie der freien Metallelektronen den Äquipartitionswert $\frac{3}{2}kT = \alpha T$ an, so erhält man für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit λ zu der mit der Temperatur T multiplizierten elektrischen Leitfähigkeit k den Wert $\frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2$, also eine von der Natur des Metalles unabhängige Konstante. Das entspricht insofern den Beobachtungen, als für die verschiedenen Metalle das Verhältnis λ/kT sich tatsächlich oberhalb bestimmter Temperaturen als annähernd konstant erweist. Die Konstante ist allerdings nicht für alle Metalle genau dieselbe, stimmt aber — was als eine besonders eindrucksvolle Bestätigung der Theorie gelten kann — in der Größenordnung mit dem theoretischen Wert $\frac{4}{8}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2$ überein. Im Gebiet tiefer Temperaturen nimmt λ/kT mit T ab[1]) und wird für den Zustand der Überleitfähigkeit Null. Hier versagt also der Ansatz $\frac{m}{2}v^2 = \alpha T$; doch ließe sich die Drudesche Theorie wenigstens formell auch für tiefe Temperaturen dadurch retten, daß die mittlere Energie $E = \frac{mv^2}{2}$ in der Abhängigkeit von T unbestimmt gelassen wird. Es ginge dann der Ausdruck Drudes für die elektrische Leitfähigkeit $\frac{1}{2}\frac{ne^2l}{mv}$ über in $k = \frac{ne^2l}{2\sqrt{2mE}}$ und der für die Wärmeleitfähigkeit in

1) Vgl. darüber das vorzügliche Referat von W. Meissner, Jahrb. d. Radioakt. 17. S. 229. 1920.

$$\lambda = \frac{1}{3} n l v \frac{dE}{dT} = \frac{1}{3} n l \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{dE}{dT}.$$

Für das Verhältnis λ/kT würde daraus folgen

$$\frac{\lambda}{kT} = \frac{4}{3e^2} E \frac{dE}{dT} = \frac{2}{3e^2} \frac{dE^2}{dT},$$

ein Ausdruck, der durch geeignete Wahl von E als Funktion von T den Beobachtungen angepaßt werden könnte. In dieser Richtung bewegt sich ein Ansatz Herzfelds[1]), der für E den quantentheoretischen Ausdruck $\frac{3}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ versuchte.

Es haftet indessen der Drudeschen Annahme von freien Metallelektronen auf jeden Fall insofern eine prinzipielle Schwierigkeit an, als nach ihr die Elektronen an der Wärmebewegung beteiligt wären, während sich tatsächlich die spezifische Wärme der Metalle allein aus den Schwingungen der Atome erklären läßt. Auf diese Schwierigkeit wurde seiner Zeit von F. A. Lindemann[2]) nachdrücklich hingewiesen. Man könnte ihr durch die Annahme entgehen, daß die Energie der Elektronen von der Temperatur weitgehend unabhängig sei, ein Ausweg, den W. Wien[3]) wählte, der aber den offenbaren Nachteil hat, daß man dabei von vornherein auf ein Verständnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes verzichten muß. Es war bei dieser Sachlage verständlich, daß von einer Seite[4]) die Vorstellung von freien Elektronen überhaupt abgelehnt und eine „Kontakthypothese" der elektrischen Leitung in Vorschlag gebracht wurde, wonach es zwischen den Atomen bei ihren Zusammenstößen zu einem Übertritt von Elektronen kommen soll. Diese Annahme erscheint durchaus plausibel; es dürfte aber schwierig sein, sie ohne Zuhilfenahme einer Reihe von Zusatzhypothesen zu einer Theorie auszubauen, aus der man mehr als rein qualitative Schlüsse ziehen könnte. Eine Erklärung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes vermochte Benedicks bisher nicht zu geben. Auf die große Reihe der übrigen Versuche (v. Hauer,

1) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. S. 27. 1913.
2) F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29. S. 127. 1915.
3) W. Wien, Columbia-Vorlesungen, S. 29.
4) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. 14. S. 471. 1917.

Wereide, Casewell, Watermann u. a.), die in den letzten 15 Jahren unternommen wurden und das Problem der metallischen Leitung immer wieder von einer anderen Seite angriffen, ohne doch zu einer endgültigen Erklärung zu gelangen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Bedeutung des einen oder anderen Ansatzes soll nicht unterschätzt werden; einer strengen Kritik hält aber kein einziger Versuch stand, und es muß unumwunden zugegeben werden, daß wir bis heute über die Kenntnis rein empirischer Gesetzmäßigkeiten nicht hinausgekommen sind und auch nicht eine Erscheinung der metallischen Leitung sicher zu erklären vermögen. Das einzige Gesetz, das anfangs einer Erklärung zugänglich schien, ist das von Wiedemann-Franz. Die Drudesche Theorie dieses Gesetzes war nicht aufrecht zu erhalten. Es liegt aber die Frage nahe, ob sich denn nicht eine Beziehung, die durch ihre merkwürdige Einfachheit auffällt, ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Hypothesen aus einem allgemeinen Prinzip ableiten läßt. Tatsächlich ergibt sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, daß das Gesetz in einer etwas allgemeineren Form aus dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre gefolgert werden kann, ohne daß eine andere Annahme gemacht werden müßte als die, daß die thermische Leitung der Metalle durch Elektronen vermittelt wird.

Es seien zwei leitende Körper von unendlich großer Wärme- und Ladungskapazität auf den Temperaturen T und $T + dT$. Wir denken uns die Körper durch einen Leiter von der Länge dl und dem Querschnitt 1 miteinander verbunden. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Leiters seien λ und k. Es fließt dann in der Sekunde eine Wärmemenge $q = \lambda \frac{dT}{dl}$ vom heißeren auf den kälteren Körper über. Aus dem 2. Hauptsatz ist zu schließen, daß aus diesem Wärmeübergang, wenn es gelingen würde, ihn reversibel vorzunehmen, die maximale Arbeit $A = q \frac{dT}{T}$ zu gewinnen ist. Nun ist die Möglichkeit, den Übergang auf reversible Weise zu vollziehen, gegeben; da nämlich nach Voraussetzung der Wärmetransport durch Elektronen vermittelt wird, so fließt mit der Wärme zugleich ein elektrischer Strom i und wir gewinnen die maximale Arbeit A, indem wir die Energie des Stromes ausnützen.

Diese Energie, als Produkt aus Stromstärke und Spannung ist $\frac{i^2 dl}{k}$, so daß sich zunächst ergibt

$$\frac{i^2 dl}{k} = q \frac{dT}{T}. \tag{1}$$

Es sei nun Z die Zahl der Elektronen, die in der Sekunde durch den Querschnitt gehen und E die mittlere Energie eines Elektrons. Dann ist $q = Z \cdot E$ und $i = Z \cdot e = \frac{q}{E} \cdot e$. Gleich. (1) geht damit über in

$$\frac{q^2}{E^2 k} e^2 dl = q \frac{dT}{T},$$

oder, nach Einführung von $q = \lambda \frac{dT}{dl}$, in

$$\frac{\lambda}{k} \frac{dT}{dl} \frac{e^2}{E^2} dl = \frac{dT}{T},$$

woraus

$$\frac{\lambda}{kT} = \frac{1}{e^2} \left(\frac{E}{T}\right)^2 \tag{2}$$

folgt. Diese Gleichung spricht das Wiedemann-Franzsche Gesetz in der allgemeinsten Form aus. Nimmt man im besonderen für die Energie E den Äquipartitionswert αT an, so ergibt sich die spezielle Form $\frac{\lambda}{kT} = \left(\frac{\alpha}{e}\right)^2$, in der das Gesetz bisher ausgesprochen worden ist. Übrigens bemerkt man, daß der von Drude berechnete Wert der Konstante, $\frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2$, nicht richtig ist. Lorentz fand, bei Berücksichtigung der Maxwellschen Verteilung, für den Faktor den Wert $^8/_9$, der mit dem hier aus dem 2. Hauptsatz abgeleiteten Wert 1 besser übereinstimmt. Der Punkt ist indessen von nebensächlicher Bedeutung. Wesentlicher ist die Feststellung, daß es für die Erklärung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes der Annahme von freien Elektronen, die sich zwischen den Atomen wie Gasmoleküle bewegen, gar nicht bedarf. Denn das in der gegebenen Ableitung eingeführte E muß ja durchaus nicht als die mittlere Energie eines freien Elektrons aufgefaßt werden, sondern kann ebensogut im Sinne der Kontakthypothese den Teil der Atomenergie bedeuten, der bei der Temperatur T durchschnittlich vermittels eines Elektrons auf ein anderes Atom übertragen wird. Bei dieser Auffassung ist allerdings

der für hohe Temperaturen sicher gültige Äquipartitionswert von E nicht mehr unmittelbar verständlich. Es sei aber in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit M. Plancks[1]) vom Jahre 1913 verwiesen, in der das statistische Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, Elektronen und Strahlung untersucht wird und die für die Energie der von den Oszillatoren abgegebenen Elektronen den Wert $\frac{3}{2}kT$ ergibt.

Gegen die angestellten Überlegungen könnte man den naheliegenden Einwand erheben, daß wir uns mit dem Wärmeübergang einen elektrischen Strom verbunden dachten, während doch bekanntlich in Wirklichkeit ein Wärmeausgleich niemals eine elektrische Aufladung der Körper, zwischen denen die Wärme übergeht, zur Folge hat. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß in Wirklichkeit der Leiter beim Wärmeübergang stets von zwei gleich starken entgegengesetzt gerichteten Strömen durchflossen wird, die verschieden große Wärmemengen transportieren. Der eine Strom, der vom heißeren zum kälteren Körper fließt, führt die Wärmemenge q_1, der andere, der die entgegengesetzte Richtung hat, die Wärmemenge $q_2 < q_1$ mit sich. Die tatsächliche Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt geht, ist daher $q_1 - q_2 = \lambda \frac{dT}{dl}$, während die Stärke des elektrischen Stromes gleich Null ist. Der Gegenstrom hebt die Potentialdifferenz auf, die durch den ersten Strom allein hervorgerufen würde. Es scheint demnach keine Möglichkeit gegeben, den Wärmeausgleich, wie wir das angenommen haben, so vor sich gehen zu lassen, daß die Elektronen nur in einer Richtung fließen. Das ist an sich gewiß richtig. Aber der Einwand besagt im Grunde nur, daß der Wärmeausgleich eben normalerweise irreversibel vor sich geht und daher keine Arbeit gewinnen läßt. Soll er sich reversibel vollziehen, so müssen wir die Wärme zwischen zwei Körpern übergehen lassen, denen eine unendlich große Ladungskapazität zukommt. Dann verhindern wir nämlich das Zustandekommen des Gegenstromes, weil der direkte Strom keine Potentialdifferenz hervorzurufen vermag und wir haben den Fall vor uns, an den wir unsere Betrachtungen anknüpften.

---

1) M. Planck, Berl. Ber. S. 350. 1913.

Was die erhaltene Beziehung (2) betrifft, so könnte man versucht sein, sie dazu zu verwenden, um aus den gemessenen Werten von λ/kT die Energie E in der Abhängigkeit von T zu bestimmen. Aber es ist zu bedenken — ein Punkt, auf den bereits 1907 Königsberger[1]) hingewiesen hat —, daß die Wärmeleitung der Metalle nicht allein durch Elektronen vermittelt wird, sondern zum Teil sicher durch denselben Vorgang wie in Isolatoren zustande kommt. Es ist daher die tatsächlich beobachtete Wärmeleitfähigkeit λ als Summe zweier Leitfähigkeiten aufzufassen, nämlich der eigentlichen metallischen Leitfähigkeit λ_m und einer Leitfähigkeit λ_i, die mit der Wärmeübertragung durch Elektronen nichts zu tun hat. Die Gleichung (2) bezieht sich selbstverständlich auf λ_m, während die Messungen die Summe $\lambda_m + \lambda_i$ ergeben. Es ist daher aus den gemessenen Werten von λ/kT ein Schluß auf die Energie nicht möglich, solange es nicht gelingt, λ_m und λ_i voneinander zu trennen. Die Frage dieser Trennung ist eingehend von A. Eucken[2]) sowie W. Meissner[3]) diskutiert worden. Zweifellos ist, daß bei tiefen Temperaturen die nichtmetallische Leitfähigkeit gegenüber der Elektronenwärmeleitfähigkeit sehr ins Gewicht fällt. Für hohe Temperaturen dagegen schließt Eucken aus der Tatsache, daß die Wärmeleitfähigkeit eines Salzkristalls bei Zimmertemperatur ungefähr 50mal kleiner ist als die eines gut leitenden Metalls, daß λ_i gegenüber λ_m vernachlässigt werden könne, die gemessenen λ/kT daher als λ_m/kT aufzufassen seien. Es ergibt sich aber dann die folgende Schwierigkeit: nach den Messungen liegt λ/kT für gut leitende Metalle und hohe Temperaturen zwischen 2,20 und $2{,}40 \cdot 10^{-8}$ elmagn. Einheiten; andererseits ergibt der 2. Hauptsatz für $\frac{\lambda}{kT}$, wenn man $E = \alpha \cdot T$ annimmt, den Wert $\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 = 1{,}67 \cdot 10^{-8}$ elmagn. Einheiten. Danach wäre also, wenn man nicht den Ansatz $E = \alpha \cdot T$ fallen lassen will, anzunehmen, daß bei hohen Temperaturen ungefähr 20 bis 30 Proz. der gesamten Wärmeleitung nicht durch Elektronen zustande kommt. Das erscheint allerdings etwas viel, wenn man die beobachtete Größenordnung

1) J. Königsberger, Phys. Ztschr. 8. S. 237. 1907.
2) A. Eucken, Ztschr. f. phys. Chem. 111. S. 481. 1924.
3) W. Meissner, Ztschr. f. Phys. 2. S. 373. 1920.

der Leitfähigkeit in Kristallen bedenkt. Aber es ist möglich, ja erscheint sogar wahrscheinlich, daß ein Kristall und ein Metall sich in bezug auf λ_k ganz verschieden verhalten, so daß von der Wärmeleitfähigkeit eines Kristalls nicht ohne weiteres auf die eines Metalls geschlossen werden darf. Schließlich neigt doch auch Eucken der Ansicht zu, daß λ_m / kT bei hohen Temperaturen für alle Metalle denselben Wert haben müsse, eine Forderung, die von den gemessenen λ nicht erfüllt wird, was eben dafür spricht, daß λ_k nicht vernachlässigt werden darf. Eine sichere Entscheidung der Frage scheint indessen vorderhand nicht möglich. Es ist ja am Ende auch denkbar, daß die Annahme $E = \frac{3}{2} k \cdot T$ nicht zutrifft und etwa durch $E = 2kT$ zu ersetzen ist, was den Beobachtungen vorzüglich entsprechen würde. Aber solange nicht Experimente eindeutig dagegen sprechen, wird man doch die Annahme $E = \frac{3}{2} kT$ für die wahrscheinlichste halten und diesen Ansatz für tiefe Temperaturen etwa im Sinne Herzfelds erweitern.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 30. April 1927)

9. *Bemerkung zu den verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses von Metallen; von H. Diesselhorst*

In der letzten seiner Arbeiten über die Wärmeleitfähigkeit der Gase, wendet sich Sophus Weber[1]) gegen eine Äußerung von W. Meissner[2]) über die Beziehung zwischen zwei verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Wärmeleitung und elektrischen Leitung von Metallen. Die eine Methode ist von Weber ausgearbeitet[3]) und geht in der Idee auf eine Mitteilung von Knudsen[4]) zurück, während die andere in der Idee von mir herrührt[5]) und in etwas anderer Form von Meissner ausgearbeitet ist.[6]) Von Hrn. Meissner dazu aufgefordert, lege ich gern meinen Standpunkt in der Angelegenheit dar.

Die Bemerkung von S. Weber, daß bei Kohlrausch und Diesselhorst einzelne Temperaturen des geheizten Stabes, dagegen bei Knudsen und Weber die mittlere Temperatur und eine Wärmemenge gemessen werden und daß weiter die erste Methode lange dicke Stäbe voraussetze, die zweite aber auf dünne Drähte anwendbar sei, kann sich nur auf die ursprünglich von Jäger und Diesselhorst angeführte Kohlrauschsche Methode beziehen. Die 1902 von mir angegebene Ausführungsform mißt ebenfalls die mittlere Temperatur durch den elektrischen Widerstand und ist speziell für kleine Material-

1) Sophus Weber, Ann. d. Phys. 82. S. 480 Anm. 1927.
2) W. Meissner, Jahrb. d. Radioakt. 17. S. 235. 1920.
3) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 165. 1917.
4) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. S. 624. 1911.
5) Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenkde. 22. S. 115. 1902 und 23. S. 115. 1903.
6) W. Meissner, Ann. d. Phys. 47. S. 1001. 1915.

mengen gedacht, hat also eben diese von Weber hervorgehobenen Punkte mit seiner Methode gemein. Daher scheint mir beiden Methoden tatsächlich dieselbe Idee zugrunde zu liegen, nämlich durch Verkleinerung der Dimensionen die äußere Wärmeabgabe herabzudrücken und die dann eintretende Schwierigkeit der Temperaturmessung durch Bestimmung des mittleren Widerstandes zu umgehen.

Trotzdem sehe ich in der Behandlung und Durchführung so viel Unterschiede, daß ich weit davon entfernt bin, beide Verfahren für identisch zu erklären, was wohl auch keineswegs die Meinung Meissners war. Insbesondere haben Knudsen und Weber die Methode tatsächlich auf dünne Haardrähte angewandt, während meinen ersten Versuchen ein Stäbchen von 2 mm Durchmesser und 15 mm Länge zugrunde lag.

(Eingegangen 25. April 1927)

Fig. 7

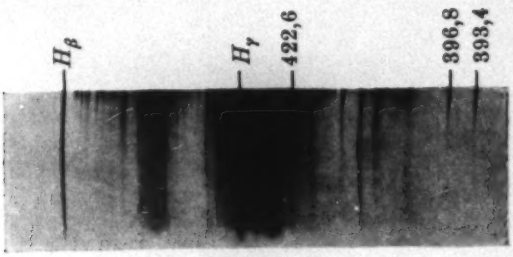


Bild 1. Calcium

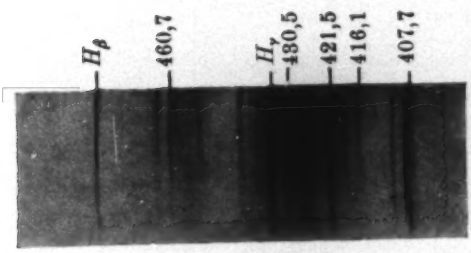


Bild 2. Strontium

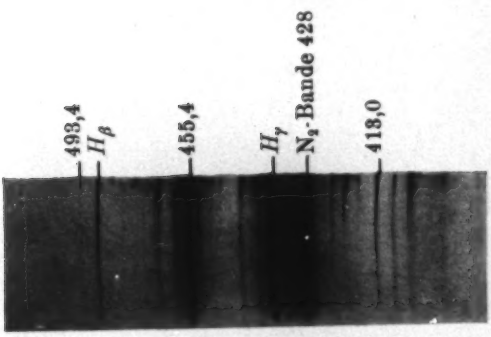


Bild 3. Barium

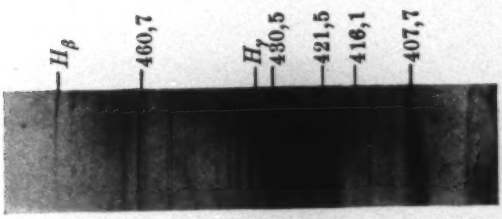


Bild 4. Strontium (Ablenkung)

1927 № 11

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Über eine Nullmethode zur Messung von Widerständen mit kurzen Stromstößen;* *von J. Malsch und M. Wien*

Vor einiger Zeit hat einer von uns[1]) in diesen Annalen eine Methode beschrieben, um Widerstände bei hohen Spannungen mittels kurzer Stromstöße zu messen, und diese Methode wurde dann dazu verwandt, um das Verhalten elektrolytischer Widerstände bei hohen Feldstärken zu studieren.[2])

Die Methode erwies sich jedoch im Laufe der Untersuchung als nicht genau genug, um die zum Teil sehr kleinen Widerstandsänderungen mit Sicherheit zu bestimmen. Im folgenden soll nun über eine Abänderung der Methode berichtet werden, die aus der Ausschlags- eine Nullmethode macht und dadurch ihre Genauigkeit außerordentlich erhöht.

Die alte Ausschlagsmethode war kurz folgende: Ein Kondensator wird durch eine Funkenstrecke und den zu untersuchenden Widerstand entladen, und die Selbstinduktion des Schwingungskreises so gewählt, daß die Schwingung annähernd aperiodisch ist. Die Messung des Widerstandes erfolgt durch die Beobachtung des Stromeffekts einer Einzelentladung des Kondensators mittels eines lose gekoppelten aperiodischen Kreises mit Thermoelement und Galvanometer. Der unbekannte Widerstand wird durch einen bekannten ersetzt, der abgeändert wird, bis die Ausschläge des Galvanometers bei abwechselnder Einschaltung des unbekannten und des bekannten Widerstandes gleich sind. Die Genauigkeit betrug etwa 1 Proz.

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 161—181. 1924.

2) M. Wien, a. a. O.; J. Malsch u. M. Wien, Physikal. Ztschr. 25. S. 559—62. 1924.

I. Methode und Versuchsanordnung

Die größten Fehlerquellen der bisherigen Methode bestanden darin, daß

1. die benutzten Thermoelemente eine Inkonstanz zeigten, die mit dem Gebrauche zunahm;

2. der Funkenübergang trotz starker Bestrahlung und Wahl eines besonders geeigneten Induktoriums immer unregelmäßig war, vor allem bei kleinen Kapazitäten.

Zu 1. Die Thermoelemente hatten die Eigentümlichkeit, um so empfindlicher zu werden, je länger sie in Gebrauch waren. Mit der Zunahme an Empfindlichkeit war jedoch immer eine Verminderung der Meßgenauigkeit verbunden. Dieser Umstand läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die zeitweilig am Thermoelement liegende hohe Spannung eine allmähliche Verfeinerung der Drähte durch Zerstäuben bewirkt, die schließlich eine Zerstörung der Lötstelle zur Folge hat. Die Zerstäubung und Zerstörung müssen um so schneller erfolgen, je kürzer die Zeiten der Kondensatorentladung des Hauptstromkreises sind, d. h. je größer die am Thermoelement auftretenden Spannungen sind. Die Beobachtungen bestätigen dies durchweg. Wir ersetzten auf den Rat von Professor Busch, der eine derartige Anordnung früher mit Erfolg benutzt hatte, das Thermoelement durch eine Baretteranordnung mit kleinen Osramglühlämpchen, wie sie sogleich weiter unten näher beschrieben werden wird, und die sich als viel konstanter und stabiler erwies.

Zu 2. Die durch die unregelmäßige Wirkung des Funkens verursachten Fehler konnten grundsätzlich bei der Ausschlagsmethode nicht vermieden werden, wenn man auch alle Mittel zum Konstanthalten des Funkens anwandte. Infolgedessen wurde die Ausschlagsmethode durch eine Nullmethode ersetzt, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

Nullmethode

Grundlage der Methode. Der aus Funkenstrecke, Kapazität und Selbstinduktion bestehende Schwingungskreis (vgl. Fig. 1 teilt sich an einer Stelle in zwei kongruente Zweige. In diesen beiden Zweigen befinden sich außer den zu vergleichenden

Widerständen R_1 und R_2 zwei Kopplungsspulen L_1 und L_2, die mit einer Baretteranordnung verbunden sind, auf die sie durch Induktion wirken. Da die beiden Wege ganz gleich sind, so ist in beiden der Strom von gleicher Intensität und

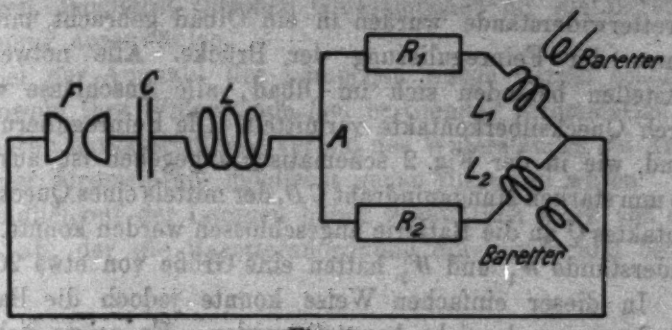


Fig. 1

gleichem zeitlichem Verlauf. Bei einer vollkommen symmetrischen Anordnung müssen die beiden Empfangsdrähte (Glühlämpchen der Baretteranordnung) gleich erwärmt werden und das Galvanometer im Brückenzweig der Baretteranordnung darf keinen Ausschlag zeigen. Wir haben es also mit einer Nullmethode zu tun.

Versuchsanordnung

Im einzelnen wird die Versuchsanordnung des Baretters durch die Fig. 2 dargestellt. Die Selbstinduktion der Strom-

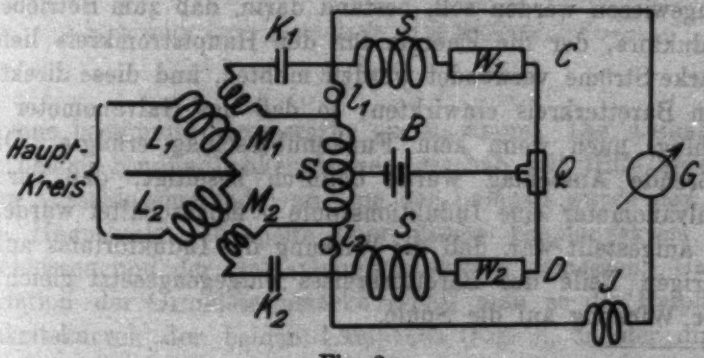


Fig. 2

verzweigungen L_1 und L_2 wirken auf die Kopplungsspulen M_1 und M_2 ein. Die Kopplung kann in genauer Weise geändert werden, da es auf diese und ihre Konstanz sehr ankommt.

Die Spulen M_1 und M_2 waren mit zwei Lämpchen ohne Fassung l_1 und l_2, von denen uns in freundlichster Weise die Firma Osram eine größere Anzahl zur Verfügung stellte, über große Kapazitäten K_1 und K_2 verbunden. Die Lämpchen und die übrigen Baretterwiderstände wurden in ein Ölbad gebracht, mit Ausnahme der Feinregulierung der Brücke. Alle notwendigen Lötstellen befanden sich im Ölbad, alle Anschlüsse wurden durch Quecksilberkontakte vermittelt. Die Feinregulierung bestand, wie in der Fig. 2 schematisch angegeben ist, aus einem 0,5 mm starken Manganindraht CD, der mittels eines Quecksilberkontaktes Q an die Batterie angeschlossen werden konnte.[1]) Die Widerstände W_1 und W_2 hatten eine Größe von etwa 20 Ohm.

In dieser einfachen Weise konnte jedoch die Baretteranordnung noch nicht benutzt werden. Es zeigte sich, daß auch nach Kompensation der Brückenwiderstände bei der Kondensatorentladung unregelmäßige Galvanometerausschläge bald nach rechts, bald nach links erfolgten. Diese Erscheinung konnte durch Anbringung von Spulen SS im Baretterkreis (vgl. Fig. 2) beseitigt werden. Die Spulen sollten bewirken, daß die Hochfrequenzströme sich im wesentlichen nur über die Lämpchen ausbreiten konnten. Daher mußte der Hochfrequenzwiderstand dieser Spulen groß sein gegen den Ohmschen Widerstand der Lämpchen.

Eine andere Fehlerquelle, auf die an dieser Stelle gleich hingewiesen werden soll, bestand darin, daß zum Betriebe des Induktors, der die Energie für den Hauptstromkreis lieferte, starke Ströme verwendet werden mußten, und diese direkt auf den Baretterkreis einwirkten, so daß das Galvanometer ausschlug, auch wenn kein Funkenüberschlag erfolgte. Dieser störende Ausschlag wurde dadurch beseitigt, daß vor das Galvanometer eine Induktionsspule J eingeschaltet wurde, die so aufgestellt war, daß die Wirkung des Induktoriums auf die übrigen Teile des Baretterkreises entgegengesetzt gleich war der Wirkung auf die Spule.

---

1) Später wurde dieser durch eine von der Firma Carl Zeiss-Jena für andere Zwecke konstruierte Vorrichtung ersetzt, bei dem auf einen Platin-Iridiumdraht ein Kontakt von Kruppschem V II A-Eisen mikrometrisch verschoben werden kann. Diese Vorrichtung zeigte einen sehr sicheren Kontakt und ist auch für andere Zwecke sehr zu empfehlen.

Es ist selbstverständlich, daß besonders bei großen Widerständen der ganze Schwingungskreis gut isoliert sein mußte.

Besondere Sorgfalt mußte verwandt werden, um die richtigen, möglichst gleichen Glühlämpchen für die Baretteranordnung auszuwählen.

Bei der Auswahl der Lämpchen wurde darauf geachtet, daß sowohl ihre Widerstände (bei bestimmter Stromstärke) als auch ihre Charakteristiken (Verlauf des Widerstandes bei Änderung der Stromstärke) möglichst genau dieselben waren. Die Empfindlichkeit der Lampen hängt bekanntlich stark von dem Strom ab, der die Baretteranordnung durchfließt und besitzt

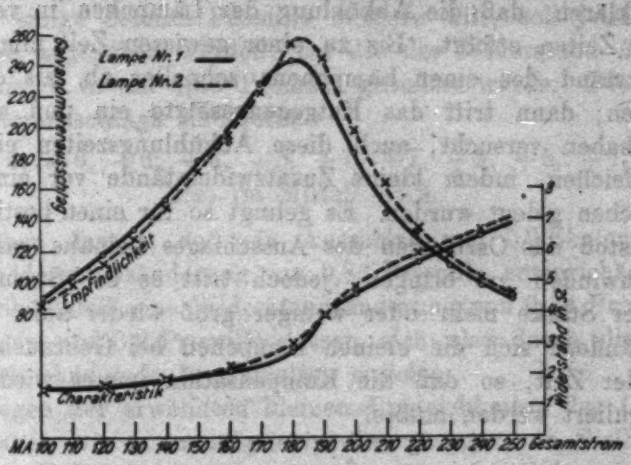


Fig. 3

für eine bestimmte Stromstärke ein Maximum. Die Aufnahme der beiden Empfindlichkeitskurven geschah mit Hilfe unserer alten Ausschlagsmethode; an eine der Lampen wurde der mit dem Hauptkreis gekoppelte aperiodische Empfangskreis angeschlossen und der Galvanometerausschlag gemessen. Durch Variation der Grundstromstärke erhält man so die Empfindlichkeitskurven der beiden Lämpchen (Fig. 3), in der direkt die Galvanometerausschläge als Funktion des Grundstromes aufgetragen sind. Darunter sind auch die Charakteristiken der beiden Lämpchen gezeichnet. Man sieht, daß sowohl die Empfindlichkeitskurven als auch die Charakteristiken der beiden Lämpchen sehr wenig voneinander verschieden sind.

Durch passende Wahl der vier Brückenzweige konnte dann leicht erreicht werden, daß die Empfindlichkeit der beiden Lampen annähernd die gleiche war.

Damit war aber unsere Aufgabe noch nicht gelöst, denn es zeigte sich, daß die Lampen noch eine verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit besaßen. Die Folge davon war, daß das Galvanometer nicht ruhig stand, sondern einen langsamen oszillierenden Ausschlag aufwies. Der Ausschlag ging etwa zuerst nach rechts, dann nach links, um dann noch einmal nach rechts zu gehen, obgleich das Galvanometer jetzt aperiodisch gedämpft war. Der oszillierende Ausschlag ist dadurch zu erklären, daß die Abkühlung der Lämpchen in verschiedenen Zeiten erfolgt. Bis zu einer gewissen Zeit nimmt der Widerstand des einen Lämpchens schneller ab, als der des anderen; dann tritt das Entgegengesetzte ein und so fort. Wir haben versucht, auch diese Abkühlungszeiten einander anzugleichen, indem kleine Zusatzwiderstände vor eines der Lämpchen gelegt wurden. Es gelingt so für einen bestimmten Stromstoß das Oszillieren des Ausschlages beinahe ganz zum Verschwinden zu bringen, jedoch tritt es bei Stromstößen anderer Stärke mehr oder weniger groß wieder auf. Außerdem ändern sich die kleinen Lämpchen bei Gebrauch etwas mit der Zeit, so daß die Kompensation immer wieder neu einreguliert werden mußte.

Beispiele von Versuchsreihen

Wenn man sehr genau gleiche Lämpchen zur Verfügung hat, so kann man die „absolute Nullmethode" anwenden, und einfach die beiden Widerstände R_1 und R_2 miteinander abgleichen, bis der Galvanometerausschlag Null ist.

Beispiel. Die Größen im Schwingungskreis waren:

$$C = 1450 \text{ cm},$$
$$L = 2{,}0 \cdot 10^4 \text{ cm},$$
$$R_1 \approx 180\ \Omega,$$
$$R_2 \approx 180\ \Omega.$$

Schlagweite der Funkenstrecke: $F = 4$ mm.

Zunächst wird auf vollständige Kompensation eingestellt. Die gemessenen Galvanometerausschläge sind:

0, 0, 0, 0, 0, 0, +1, 0, 0, −1, 0, 0,

also im Mittel 0,0.

Dabei sind Schwankungen um etwa $\pm 1/2$ Skalenteile nicht mehr in der Messung aufgenommen. Solche Schwankungen treten durch kleine, unvermeidliche Ungleichheiten der Lämpchen leicht auf.

Zum Beweis dafür, daß zur Ausführung der Widerstandsmessung einige Beobachtungen bei vollkommener Kompensation genügen, sofern man die Meßgenauigkeit nicht weiter als auf einige Zehntel Promille steigern will, soll jetzt eine Meßreihe angegeben werden, bei der der Widerstand R_1 um 0,15 Ohm, d. h. um 0,83 Promille geändert wurde. Die Galvanometerausschläge sind jetzt:

+5, +6, +6, +6, +5, +7, +7, +5, +5, +7,

also im Mittel +5,9.

Wir sehen daraus, daß ein Ausschlag von 5,9 Skalenteilen einer Widerstandsänderung um 0,83 Promille entspricht, also einem Skalenteil eine Widerstandsänderung von 0,14 Promille. Messungen auf 0,2 Promille lassen sich also durch direkten Vergleich ohne jede Interpolation erzielen.

Wegen der erwähnten kleinen Ungleichheiten der Lämpchen haben wir es im allgemeinen vorgezogen, an Stelle der absoluten Nullmethode einen *Restausschlag* des Galvanometers beizubehalten, und den zu untersuchenden Widerstand mit einem bekannten konstanten Widerstand[1]) abwechselnd in den einen Zweig der Stromverzweigung einzuschalten, und so diese beiden Widerstände miteinander abzugleichen. Die beiden Widerstände werden unter genau den gleichen Umständen von dem Stromstoß durchflossen und durch Hinzufügung von Hochfrequenzwiderständen[2]) abgeglichen, bis nur noch ein kleiner

1) Vgl. M. Wien, a. a. O., S. 171.

2) E. Schott, Jahrb. f. drahtlose Tel. 18. S. 103. 1921. Die Widerstände bestehen aus dünnen, kurzen, in Glasröhren eingeschlossenen Manganindrähten. Sie mußten öfter nachgeprüft werden, da ihr Wert bei den kurzen starken Stromstößen sich manchmal änderte; gelegentlich brannten sie auch durch.

Restausschlag übrig bleibt. Ganz kleine Differenzen dieses Restausschlages konnten, wie die Ausschläge bei der Wage, noch rechnerisch berücksichtigt werden, nachdem die „Empfindlichkeit", d. h. der Ausschlag für eine bestimmte Widerstandsdifferenz vorher festgestellt war. Einige Beispiele werden sofort zeigen, wie das zu verstehen ist. Darin bedeutet „Gefäß" den zu untersuchenden Widerstand, „Röhre" den konstanten Vergleichswiderstand.

Tabelle 1

NH_4Cl: $\varkappa = 0{,}001$ $R = 187{,}4$ $F = 2$ mm
Ausschlag annähernd = 0 für $\Delta R_0 = 1{,}51\ \Omega$

Restausschläge	
Röhre	Gefäß
2,1	2,2
2,2	2,4
2,4	2,7
2,5	2,8
Mittel: 2,3	2,5

Die Differenz des Ausschlags ist +0,2 Skalenteile, und da 7,5 Skalenteile = 1 Ω waren, so mußte zu ΔR_0 0,2 : 7,5 = 0,03 Ω hinzugefügt werden, also $\Delta R = 1{,}51 + 0{,}03 = 1{,}54\ \Omega$.

In den meisten Fällen handelt es sich darum, eine Widerstands*änderung* zu beobachten, z. B. bei Erhöhung des Feldes. Um einen Begriff von der Art und Genauigkeit der Messung zu geben, sei hier die vollständige Versuchsreihe angeführt, zu der die obige Einzelmessung gehört. Sie ist beliebig aus vielen Hunderten herausgegriffen. Es handelt sich hier darum, den Unterschied bei einem Flüssigkeitswiderstand für 2 Spannungen, die den Funkenkenstrecken $F = 2$ mm und $F = 10$ mm entsprechen, festzustellen. Es wurde dabei mehrfach zwischen $F = 2$ und $F = 10$ mm gewechselt. Die vollständige Reihe ist in Tab. 2 gegeben. Darin ist ΔR_α die Korrektion, welche dem Restausschlag α entspricht. Die Größe $\Delta R(10) - \Delta R(2)$ ist die beobachtete Differenz des Widerstandes für $F = 10$ und $F = 2$ mm.

Man sieht, daß die Genauigkeit sehr groß ist. Die Abweichungen von dem Mittelwert dieser Differenz (4,65 Ohm) beträgt höchstens etwa 0,05 Ω; da der Gesamtwiderstand

Tabelle 2

Ganze Versuchsreihe

$F =$	2 mm	10 mm	2 mm	10 mm	2 mm	10 mm	2 mm
$\Delta R_0 =$	1,51 Ω	6,13 Ω	1,51 Ω	6,13 Ω	1,51 Ω	6,13 Ω	1,51 Ω
$\Delta R_\alpha =$	+0,03 „	+0,03 „	+0,04 „	+0,09 „	−0,03 „	−0,01 „	−0,07 „
$\Delta R =$	1,54 „	6,16 „	1,55 „	6,22 „	1,48 „	6,12 „	1,44 „
$\Delta R(10) - \Delta R(2) =$		4,62 „		4,70 „		4,66 „	

Restausschläge (α)

Empfindlichkeit: bei $F = 2$ mm $\alpha = 7{,}5$ Skalenteile für 1 Ω, bei $F = 10$ mm $\alpha = 115$ Skalenteile für 1 Ω

	2 mm		10 mm		2 mm		10 mm		2 mm		10 mm		2 mm	
	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß
$\alpha =$	2,1	2,2	92	98	3,1	3,8	104	123	5,5	5,1	142	142	3,2	2,3
	2,2	2,4	94	101	3,5	3,9	116	124	5,8	5,3	146	146	3,2	2,8
	2,4	2,7	101	101	4,0	4,0	123	130	5,5	5,2	149	147	3,0	2,6
	2,5	2,8	105	105	4,1	4,1	131	134	5,2	5,5	152	151	3,0	2,6
Mittel =	2,3	2,5	98	101	3,7	3,95	118,5	129	5,5	5,3	147	146	3,1	2,6
Differenz =	2,5—2,3 = 0,2		101—98 = 3,0		3,95—3,7 = 0,25		129 − 118,5 = 10,5		5,3—5,5 = −0,2		146—147 = −1,0		2,6—3,1 = −0,5	
$\Delta R_\alpha =$	= +0,03 Ω		= +0,03 Ω		= +0,04 Ω		= +0,09 Ω		= −0,03 Ω		= −0,01 Ω		= −0,07 Ω	

$R = 187{,}4$ Ohm war, so erreicht die Genauigkeit kleine Bruchteile eines Promille. Diese außerordentlich große Empfindlichkeit, die noch gesteigert werden kann und die die Empfindlichkeit der Kohlrauschschen Methode wohl übertrifft, läßt sich jedoch, wie sogleich gezeigt werden soll, nicht überall voll ausnutzen.

Fehlerquellen und Grenzen der Methode

Die Nullmethode erlaubt es, zwei Widerstände genau miteinander zu vergleichen und auch sehr verschiedene Dauer der Stromstöße und sehr verschiedene Spannungen dabei anzuwenden. Bei normalen Widerständen, die keine Komplikationen in sich bergen, würde mithin ein sehr weites Gebiet untersucht werden können. Leider sind gerade bei den Flüssigkeitswiderständen, auf die die Methode zunächst angewandt wurde, störende Fehlerquellen vorhanden, die die Messung erschweren und das Anwendungsgebiet der Methode einschränken.

Einmal verursacht die Kapazität der Flüssigkeitswiderstände, welche infolge der dielektrischen Eigenschaften der Platten (vgl. Fig. 6b, S. 321) und der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers auftritt, bei kurzer Stoßdauer schwer zu übersehene Fehler. Auf diese Wirkung ist schon in unseren früheren Veröffentlichungen hingewiesen worden. Dort ist gesagt worden, daß man durch Parallelschalten einer Kapazität zu dem Vergleichswiderstand die Wirkung der Kapazität des zu untersuchenden Widerstandes aufheben könnte. Dies ist an sich richtig, jedoch zeigte es sich bei unserer jetzigen genaueren Methode, daß noch Nebenwirkungen der Kapazität übrig bleiben, die die Sicherheit der Messungen beeinträchtigen. Diese Nebenwirkungen beruhen darauf, daß die kompensierende Kapazität Kraftlinien nach anderen Teilen des Schwingungskreises ausstreut, die Fehler verursachen. Diese Schwierigkeit wurde z. T. dadurch gelöst, daß der Vergleichswiderstand von derselben Form gewählt wurde, wie der zu untersuchende, nur daß Abstand und Fläche der Elektroden größer genommen wurden, und zwar so, daß nicht nur der Widerstand, sondern auch die Kapazität annähernd so groß war wie bei dem zu untersuchenden Widerstand.

Jedoch zeigten sich auch hier noch Unsicherheiten, die besonders bei großen Widerständen und sehr kurzen Stromstößen die Messungen beeinträchtigten und die auf kapazitive Nebenwirkungen geschoben werden mußten.

Durch diese kapazitiven Wirkungen wird die *absolute* Messung der Widerstände erschwert; die Fehler fallen natürlich bei *relativen* Messungen fort, wenn man z. B. die Wirkung des Feldes bei dem gleichen Flüssigkeitswiderstand durch Erhöhung der Funkenspannung mißt. Hier kommt die volle Genauigkeit der Methode zur Geltung. Unsicherer wird der Vergleich verschiedener Flüssigkeiten in demselben Gefäß, weil man zur frischen Füllung das Gefäß aus der Anordnung heraus und es wieder hineinsetzen muß. Die Unsicherheit wird am größten, wenn man Messungen in verschiedenen Gefäßen miteinander vergleichen will. In der folgenden Arbeit wird noch näher darauf eingegangen werden.

In dem nächsten Abschnitt sollen noch einige Besonderheiten der Methode näher betrachtet werden, die bei den Messungen eine wichtige Rolle spielen.

II. Sonderfragen, die bei der Methode auftreten

a) Maximalspannung und wirksame mittlere Spannung am Widerstand

Die wichtigste Aufgabe der neuen Methode war die, elektrolytische Widerstände bei sehr hohen Feldstärken zu messen, insbesondere die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke zu untersuchen. Wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird, ergab sich vor allem bei hohen Feldern das Resultat, daß mit wachsender Spannung die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen proportional mit der Feldstärke wächst.

Um den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Feldstärke auch quantitativ übersehen zu können, ist es notwendig, die bei der Messung wirkende Spannung näher zu definieren und aus ihr und den Abmessungen der elektrolytischen Widerstände die Feldstärke zu berechnen. Statt der zeitlich wechselnden Spannung während der Kondensatorentladung führen wir eine „wirksame mittlere Spannung“ ein, die für unsere Messungen maßgebend ist.

Als charakteristisch für die Feldstärke könnte man zunächst die *Maximalspannung* am Widerstand ansehen; sie hängt von den Konstanten des Schwingungskreises, und zwar vor allem vom Dekrement ab.

Die Abhängigkeit läßt sich durch bekannte Formeln im periodischen und im aperiodischen Gebiet darstellen[1]) und wird durch Fig. 4, Kurve 1 wiedergegeben. Man sieht schon aus dieser Figur, daß bei kleinen Dekrementen die Maximal-

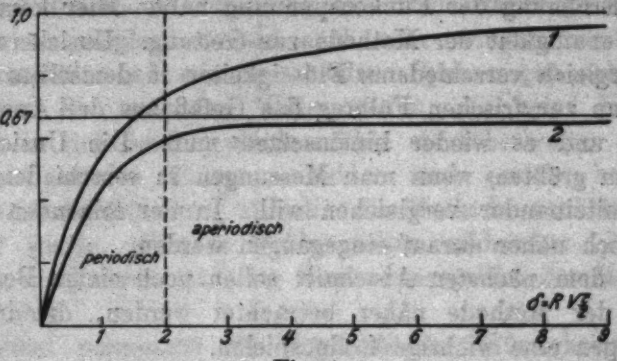


Fig. 4

spannung erheblich abnimmt, so daß man, um Spannungseffekte bei den Widerstandsmessungen zu studieren, größeres Dekrement verwenden muß.

Nun ist aber bei den Messungen nicht die Maximalspannung maßgebend, sondern eine *mittlere Spannung*, die von der Art der Meßmethode des Widerstands abhängt. Es wurde bei den Versuchen eine Abhängigkeit der elektrolytischen Widerstände von der Feldstärke beobachtet, die sich schreiben läßt:

$$R = R_0(1 - b|i|) = R_0(1 - \beta|\mathfrak{E}|). \tag{1}$$

Darin bedeutet:

R_0 den Anfangswiderstand, b, β Koeffizienten,
i die Stromstärke, $\mathfrak{E}$ die Feldstärke.

Bei der Methode wird experimentell ein konstanter Widerstand bestimmt, der im Thompsonschen Schwingungskreis genau so wirkt, wie der nach Gleichung (1) gegebene Wider-

1) Vgl. z. B. A. Fränkel, Theorie der Wechselströme S. 270 bis 272. 1921.

stand, so daß der eine mit dem anderen vertauscht werden kann. Unsere Aufgabe besteht darin, theoretisch zu untersuchen, was dies bei der angewandten Methode bedeutet. Bei der Messung wird der Stromeffekt $\int i^2\,dt$ bestimmt und die Widerstände $\bar{R}$ und R werden so abgeglichen, daß

$$\int_0^\infty i^2\,dt/_{\bar{R}} = \int_0^\infty i^2\,dt/_{R}$$

ist. Nun wird aber die gesamte Energie $V^2C/2$ jeweils im Widerstand verzehrt, wenn wir einstweilen von der im Funken verzehrten Energie[1]) und der durch Koppelung dem Primärkreis entzogenen Energie absehen.[2]) Es gilt also

$$\frac{V^2C}{2} = \bar{R}\int_0^\infty i^2\,dt/_{\bar{R}} = \int_0^\infty i^2 R\,dt = R_0\int_0^\infty i^2\,dt - R_0 b\int_0^\infty i^2|i|\,dt$$

und damit

$$\int_0^\infty i^2\,dt = \frac{V^2C}{2R} = \frac{V^2C}{2R_0}\left(1 + \frac{2bR_0}{V^2C}\int_0^\infty i^2|i|\,dt\right).$$

Wir beschränken uns jetzt darauf, daß in Gleichung (1) die auftretenden Widerstandsänderungen klein sind, dann genügt in unserer Annäherung die Berechnung von $\int_0^\infty |i|\,i^2\,dt$ aus der Differentialgleichung

$$R_0 i + L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i\,dt = 0.$$

Mit den Anfangsbedingungen:

$$t = 0: \frac{1}{C}\int i\,dt = -V, \quad i = 0,$$

die als Lösung hat

$$i = \frac{V}{\sqrt{R^2 - 4\frac{L}{C}}}\left(e^{\gamma_1 t} - e^{\gamma_2 t}\right),$$

---

1) Der Einfluß des Funkens wird später in der Weise berücksichtigt, daß statt $V^2C/2$ ein Wert $p \cdot V^2C/2$ eingeführt wird, so daß $p\,V^2C/2$ die experimentell festgestellte, im Widerstand verzehrte Energiemenge darstellt. p wurde kalorimetrisch zu etwa $^6/_7$ ermittelt und zwar für einen weiten Bereich des Funkenpotentials.

2) Die Koppelung konnte bei der großen Empfindlichkeit der Baretteranordnung sehr klein gehalten werden.

wenn bedeutet

$$\gamma_{1,2} = -\frac{R}{2L} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}.$$

Wir berechnen nun die Werte $\int |i| i^2 dt$ zweckmäßig getrennt für die Fälle

1. Die Kondensatorentladung ist aperiodisch.
2. „ „ „ periodisch.

1. *Die Kondensatorentladung ist aperiodisch*

$$\delta = R\sqrt{\frac{C}{L}} \geq 2.$$

In diesem Falle können wir statt $\int_0^\infty |i| i^2 dt$ immer schreiben $\int_0^\infty i^3 dt$, da i während der Entladung das Vorzeichen nicht wechselt. Dann ist

$$\int_0^\infty i^3 dt = \frac{V^3\left[\int_0^\infty \left(e^{3\gamma_1 t} - 3e^{(2\gamma_1+\gamma_2)t} + 3e^{(\gamma_1+2\gamma_2)t} - e^{3\gamma_2 t}\right)\right] dt}{\left(R^2 - 4\frac{L}{C}\right)\sqrt{\left(R^2 - 4\frac{L}{C}\right)}}$$

$$= -\frac{V^3}{\left(R^2 - 4\frac{L}{C}\right)^{3/2}}\left[\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{3\gamma_1\gamma_2} - \frac{3(\gamma_2 - \gamma_1)}{(2\gamma_1 + \gamma_2)(2\gamma_2 + \gamma_1)}\right],$$

oder mit $\delta = R\sqrt{\frac{C}{L}}$

$$\int_0^\infty i^3 dt = \frac{2V^3 C\delta^3}{3R_0^3(1 + 2\delta^2)},$$

so daß man erhält:

$$\int_0^\infty i^2 dt = \frac{V^2 C}{2R} = \frac{V^2 C}{2R_0}\left(1 + b\frac{4V\delta^2}{3R_0(1 + 2\delta^2)}\right).$$

Es wirkt also in unserem Schwingungskreis bei Beobachtung des Stromeffektes ein sich nach Gleichung (1) ändernder Widerstand genau so wie ein konstanter Widerstand von der Größe

$$\bar{R} = R_0/1 + b\frac{4V}{3R_0}\frac{\delta^2}{(1 + 2\delta^2)} = R_0\left(1 - \frac{4}{3}b\frac{V}{R_0}\frac{\delta^2}{1 + 2\delta^2}\right)$$

oder: wir können uns den sich nach Gleichung (1) ändernden Widerstand ersetzt denken durch einen konstanten Widerstand, an dem die Gleichspannung angelegt ist:

$$\bar{V} = \frac{4}{3}\,\frac{\delta^2}{1+2\delta^2}\,V.$$

2. Fall. *Die Schwingungen sind periodisch gedämpft.* In diesem Fall kommen wir nicht mehr mit der Berechnung von $\int_0^\infty i^3\,dt$ aus, da der Strom i während der Entladung sein Vorzeichen wechselt. Wir erhalten jetzt

$$\frac{V^2 C}{2} = R_0 \int_0^\infty i^2\,dt - R_0 b \int_0^\infty |i|^3\,dt$$

und damit

$$\int_0^\infty i^2\,dt = \frac{V^2 C}{2R_0}\left(1 + b\,\frac{2R_0}{V^2 C}\int_0^\infty |i|^3\,dt\right).$$

Es berechnet sich

$$\int_0^\infty |i|^3\,dt = \int_0^\tau i^3\,dt - \int_\tau^{2\tau} i^3\,dt + \int_\tau^{3\tau} i^3\,dt - + \ldots$$

$$= \sum_0^\infty{}_n (-1)^n \int_{n\tau}^{(n+1)\tau} i^3\,dt,$$

wenn τ die Zeit einer Halbperiode bedeutet:

$$\tau = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L}\right)^2}}$$

(vgl. Fig. 5).

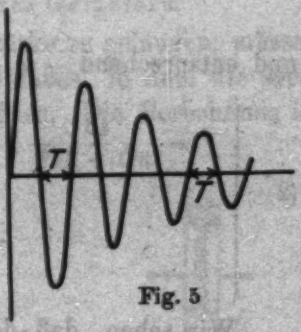


Fig. 5

Ausführung des Integrals ergibt:

$$\int_0^\infty |i|\,i^2\,dt = \frac{V^3}{\left(\sqrt{R^2 - 4\frac{L}{C}}\right)^3} \sum_0^\infty{}_n (-1)^n$$

$$\left[\frac{e^{3\gamma_1 t}}{3\gamma_1} - \frac{3}{2\gamma_1+\gamma_2}\,e^{(2\gamma_1+\gamma_2)t} + \frac{3}{2\gamma_2+\gamma_1}\,e^{(\gamma_1+2\gamma_2)t} - \frac{e^{3\gamma_2 t}}{\gamma_2}\right]_{n\tau}^{(n+1)\tau}$$

oder

$$\int_0^\infty |i|\,i^2\,dt = \frac{V^3}{\left(\sqrt{R^2 - 4\frac{L}{C}}\right)^3}\left[\frac{e^{3\gamma_1 \tau}-1}{3\gamma_1\left(1+e^{3\gamma_1\tau}\right)}\right.$$
$$-\frac{3\left(e^{(2\gamma_1+\gamma_2)\tau}-1\right)}{(2\gamma_1+\gamma_2)\left(1+e^{(2\gamma_1+\gamma_2)\tau}\right)}+\frac{3\left(e^{(\gamma_1+2\gamma_2)\tau}-1\right)}{(\gamma_1+2\gamma_2)\left(1+e^{(\gamma_1+2\gamma_2)\tau}\right)}$$
$$\left.-\frac{e^{3\gamma_2\tau}-1}{3\gamma_2\left(1+e^{3\gamma_2\tau}\right)}\right],$$

denn

$$\sum_0^\infty (-1)^n\left[\frac{e^{a\tau}}{b}\right]_{n\tau}^{(n+1)\tau} = \frac{e^{a\tau}-1}{b}\sum_0^\infty (-e^{a\tau})^n = -\frac{1-e^{a\tau}}{b\left(1+e^{a\tau}\right)},$$

da ferner

$$e^{3\gamma_1\tau} = e^{3\gamma_2\tau} = e^{(2\gamma_1+\gamma_2)\tau} = e^{(\gamma_1+2\gamma_2)\tau} = -e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}$$

ist, folgt

$$\int_0^\infty |i|\,i^2\,dt = \frac{1+e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}{1-e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}\int_0^\infty i^3\,dt.$$

Wir erhalten also jetzt als Ersatzwiderstand

$$\bar{R} = R_0\left(1 - b\,\frac{4\delta^2}{3(1+2\delta^2)}\,\frac{1+e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}{1-e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}\,\frac{V}{R_0}\right)$$

und entsprechend

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned}\bar{V} &= \frac{4\delta^2}{3(1+2\delta^2)}\,\frac{1+e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}{1-e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}\,V\\ &= \frac{4\delta^2}{3(1+2\delta^2)}\left(1+\frac{2}{e^{\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}-1}\right)\cdot V.\end{aligned}\right.$$

Wir sehen, daß der Wert von $\bar{V}$ für $\delta = 2$ übergeht in den unter Abschnitt 1 berechneten Wert. Für kleine Dekremente läßt sich der Ausdruck $\bar{V}/V$ entwickeln und man erhält:

$$\frac{\bar{V}}{V} = \frac{4\delta}{3(1+2\delta^2)}\left(\frac{2\sqrt{4-\delta^2}}{3\pi\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}\right)+\dots}+\delta\right)$$

$$\lim_{\delta=0}\frac{\bar{V}}{V\delta} = \frac{16}{9\pi} = 0{,}57.$$

In Figur 4 ist das Verhältnis $\bar{V}/V$ in Abhängigkeit vom Dekrement als Kurve 2 aufgetragen. Die Kurve 1 zeigte die Abhängigkeit der Maximalspannung vom Dekrement. In der nachstehenden Tab. 3 sind einige Werte der Verhältnisse V_m/V und $\bar{V}/V$ angegeben. Man sieht, daß $\bar{V}/V$ in dem Gebiet von δ zwischen 0 und 1 erheblich abnimmt, so daß man bei dem Experiment darauf achten muß, mit nicht zu kleinen Dekrementen zu arbeiten.

Tabelle 3

„Maximale" und „mittlere" Spannung

δ	$\vartheta = \pi\delta$	$100\ V_m/V$	$100\ \bar{V}/V$	
			periodisch	aperiodisch
0	0	0	0	—
0,2	0,2 π	17,2	11,2	—
0,3	0,3 π	24,2	16,6	—
0,5	0,5 π	35,6	26,4	—
0,7	0,7 π	44,5	35,0	—
1,0	1,0 π	54,6	45,2	—
2,0	2,0 π	73,6	59,3	59,3
∞	∞	100,0	—	66,7

Feldstärke als Funktion der Gefäßform

Um von der Spannung zur Feldstärke zu gelangen, müssen wir die spezielle Konstruktion des Gefäßes, in dem die Messungen vorgenommen wurden, betrachten. Die Berechnung ist

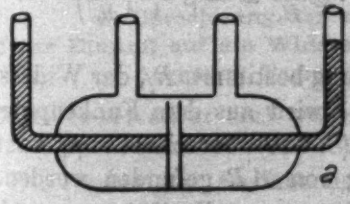


Fig. 6a

Fig. 6b

sehr einfach, wenn die Form *a* benutzt wurde (vgl. Fig. 6a), bei der zwei runde Platinelektroden in kleinem Abstand einander gegenüberstanden. Wenn dann noch durch einen isolierenden Glasring der Rand von der Leitung ausgeschlossen wurde, so ist das Feld einfach gleich der Spannung am Widerstand, dividiert durch den Abstand h.

Es erwies sich jedoch, daß der Glasring zu Gleitfunken Veranlassung gibt, so daß keine hohen Spannungen erreicht werden konnten. Er wurde daher bei den meisten Messungen fortgelassen. Auch dann ist der Fehler bei der Feldberechnung klein, so lange der Abstand h klein gegen den Durchmesser der Elektroden ist.

Anders liegt es, wenn eine Platte mit kleinen Löchern aus Hartgummi zwischen die Elektroden gebracht wird, wie wir sie schon früher benutzt hatten, und die auch jetzt vielfach angewandt werden mußte (Fig. 6b). Dann tritt infolge des Ausbreitungswiderstandes an den Öffnungen der Löcher eine Komplikation ein. Die Berechnung der Feldstärke kann in den Löchern in derselben Weise geschehen wie früher[1]); es ist dann die Feldstärke gegeben durch

$$\mathfrak{E}_m = \frac{V_m}{R_0 Q \cdot \varkappa} = \frac{V_m \cdot R_l}{R_0 \cdot h} \quad \text{und} \quad \bar{\mathfrak{E}} = \frac{\bar{V}}{R_0 Q \varkappa} = \frac{\bar{V} R_l}{R_0 \cdot h},$$

worin Q der Gesamtquerschnitt der Löcher, $\varkappa$ die Leitfähigkeit des Elektrolyten, R_0 der Gesamtwiderstand des Gefäßes, R_l der Widerstand der Löcher ist.

Die relative Widerstandsänderung ergibt sich aus der Formel (1) S. 316.

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = -\beta \cdot \bar{\mathfrak{E}} = -\beta \frac{\bar{V}}{h}$$

für Gefäßform a, und unter Berücksichtigung der Spannungsverteilung innerhalb des Gefäßes:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = -\beta \cdot \bar{\mathfrak{E}} \frac{R_l}{R_0} = -\beta \frac{\bar{V}}{h} \left(\frac{R_l}{R_0}\right)^2$$

für Gefäßform b (mit Platte).

Darin wird R_0 durch Messung bestimmt, R_l, der Widerstand der Löcher, durch Rechnung, $\bar{V}$ wird aus dem Funkenpotential nach der obigen Formel (2) (S. 320) berechnet. β kann in dieser Art durch die Messung von ΔR gefunden werden.

Für die Form b kommt für genaue Bestimmung noch der Anteil des Ausbreitungswiderstandes in Frage, da in der Umgebung des Loches noch ein, wenn auch schwächeres Feld besteht. Eine angenäherte Rechnung ergibt dafür

$$\frac{R - R_0}{R_0} = -\beta \frac{\bar{V}}{h} \left(\frac{R_l}{R_0}\right)^2 \left(1 + 0{,}57 \frac{\varrho}{h}\right),$$

worin ϱ den Radius der Löcher bedeutet.

1) M. Wien, a. a. O. S. 170.

Schließlich ist noch, wenn man von der Spannung am Widerstand V zu der Funkenspannung V_F übergeht, der Funkenwiderstand zu berücksichtigen; dazu sind die Ausdrücke (vgl. S. 317 Anm.) mit einer Konstante p zu multiplizieren, so daß die Schlußformeln lauten:

(3) $$\mathfrak{E} = \frac{p\,V_F}{h}$$

und

(4) $$\frac{R - R_0}{R} = -\frac{p \cdot \beta \cdot V_F}{h}$$

für Gefäßform *a* und

(5) $$\mathfrak{E} = \frac{p\,V_F}{h} \cdot \frac{R_i}{R_0}$$

und

(6) $$\frac{R - R_0}{R} = -\frac{p \cdot \beta \cdot V_F}{h}\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\left(1 + 0{,}57\frac{\varrho}{h}\right)$$

für Gefäßform *b*.

Um für ein Gefäß sogleich aus der Funkenspannung das Feld berechnen zu können, kann man eine „wirksame Dicke" h' einführen, wobei

für Gefäßform *a* $$h' = \frac{h}{p}$$

für Gefäßform *b* $$h' = \frac{h}{p} \cdot \frac{R_i}{R_1}$$

ist. Dann ist einfach

(7) $$\mathfrak{E} = \frac{V_F}{h'}.$$

b) Berechnung der auftretenden Wärme und ihr Einfluß auf die Widerstandsmessungen bei gegebenen normalen Temperaturkoeffizienten

Mittelwert eines sich während des Stromdurchgangs durch Erwärmung ändernden Widerstandes

Die bisherigen Ausführungen berücksichtigen noch nicht die durch Erwärmung etwa auftretenden Widerstandsänderungen und wir müssen nachsehen, wie groß diese sind und wie weit der Spannungsverlauf am Widerstand durch die durch den Strom verursachte Erwärmung beeinflußt wird. Hier wird die Wirkungsweise eines konstanten Widerstandes mit der eines Widerstandes verglichen, der dem Gesetz

(8) $$R_0 = R(1 + \alpha\,\Delta\vartheta)$$

gehorcht, worin:

R = Widerstand bei der Temperatur $\Theta = \Theta_0 + \Delta\Theta$,

R_0 = „ „ „ „ Θ_0,

α = Temperaturkoeffizient.

Entsprechend die Leitfähigkeit:

$$\lambda = \lambda_0(1 + \alpha\,\Delta\Theta) \tag{9}$$

Um nun die Erwärmung aus den Beobachtungen errechnen zu können, ist es notwendig, den Mittelwert $\bar{R}$ des sich ändernden Widerstandes R zu kennen, der in seiner Wirkung dem sich ändernden Widerstand R äquivalent ist. Für die Meßmethode bedeutet nun Gleichheit der Wirkung der Widerstände Gleichheit der Energie im Baretterkreise, d. h. Gleichheit der Integrale:

$$\int_0^\infty i_r^2 r\,dt$$

(i_r = Strom im Baretterlämpchen, r = Widerstand des Lämpchens) oder bei konstanter Gesamtenergie auch Gleichheit der Integrale[1]):

$$E = \int_0^\infty i_R^2 R\,dt = \Omega\int_0^\infty i_\Omega^2\,dt = \bar{R}\int_0^\infty i_R^2\,dt \tag{10}$$

i = entsprechende Ströme im Primärkreis, R = veränderlicher Widerstand, Ω = fester Vergleichswiderstand.

Es soll nun ersetzt werden

$$\int_0^\infty i_R^2 R\,dt$$

durch:

$$\bar{R}\int_0^\infty i_R^2\,dt,$$

indem nach Gleichung (10) für den variablen Widerstand R ein Mittelwert $\bar{R}$ definiert wird:

$$\bar{R} = \frac{\int_0^\infty i_R^2 R\,dt}{\int_0^\infty i_R^2\,dt} = \frac{E}{\int_0^\infty i_R^2\,dt}.$$

1) Von der im Funken vernichteten Energie kann abgesehen werden, da sie für beide Integrale nur ein und denselben additiven Koeffizienten bedeutet.

Da die Substitution von R nur auf diese Weise durch einen festen Widerstand möglich ist, muß gesetzt werden:

$$\int_0^\infty i_R^2\,dt = \int_0^\infty i_\Omega^2\,dt, \quad R = \Omega.$$

Mit diesen Formeln ergibt sich leicht der gesuchte Zusammenhang zwischen R_0 und Ω: Gleichung (8) läßt sich schreiben:

$$R_t = \frac{R_0}{1+\alpha\,\Delta\Theta} = \frac{R_0}{1+\frac{\alpha}{mc}\int_0^t i^2 R_t\,dt}, \tag{11}$$

wenn m die erwärmte Masse und c die spezifische Wärme bedeutet, R_t = Widerstand zur Zeit t. Durch Differentiation ergibt sich:

$$-\frac{R_0}{R_t^2}\,dR_t = \frac{\alpha}{mc}\,i_R^2\,dt$$

oder durch Integration von 0 bis t:

$$\int_0^t i_R^2\,dt = \frac{mc}{2\alpha R_0}\left[\left(\frac{R_0}{R_t}\right)^2 - 1\right]$$

und nach (11):

$$\int_0^\infty i_R^2\,dt = \frac{mc}{2\alpha R_0}\left[\left\{1+\frac{\alpha}{mc}\int_0^t i_R^2 R_t\,dt\right\}^2 - 1\right]$$

$$= \frac{\int_0^t i_R^2 R\,dt}{R_0}\left[1+\frac{\alpha}{2mc}\int_0^t i_R^2 R\,dt\right]$$

und für $t=\infty$:

$$\int_0^\infty i_R^2\,dt = \frac{E}{R_0}\left(1+\frac{\alpha}{mc}\,\frac{E}{2}\right).$$

Mit Hilfe der Gleichung (10) folgt sofort:

$$\Omega = \bar{R} = \frac{R_0}{1+\frac{\alpha}{mc}\,\frac{E}{2}} = \frac{R_0}{1+\alpha\,\frac{\Delta\Theta}{2}},$$

d. h. ein sich proportional der Temperatur ändernder Widerstand kann unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Temperaturänderung bzw. der Stromstöße ersetzt werden durch

einen konstanten Widerstand, der der arithmetische Mittelwert aus Anfangs- und Endwiderstand ist.

Mit Hilfe des eben ausgerechneten Wertes läßt sich nun eine Berechnung der Wärmewirkung ermöglichen, wenn man die Form der benutzten Widerstandsgefäße berücksichtigt.

Bei der Form des Gefäßes *a* ist die Rechnung wieder einfach, und zwar ist, wenn m die Masse der Flüssigkeit zwischen den Elektroden ist, c ihre spezifische Wärme, A das mechanische Wärmeäquivalent, die durch die Erwärmung hervorgerufene relative Widerstandsänderung:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_w = \frac{\alpha \cdot p \cdot V_p^2 \cdot C}{8\, m\, c\, A}, \tag{12}$$

wobei bei der Rechnung berücksichtigt ist, daß bei unserer Methode der Strom sich in die beiden Zweige R_1 und R_2 teilt, in jedem also die Hälfte der zur Verfügung stehenden Energie verzehrt wird.[1])

Die Erwärmung wurde in der Regel experimentell bestimmt, und die Rechnung diente nur gelegentlich zur Kontrolle.

Zusammenfassung

Es wird eine Nullmethode beschrieben, nach der Widerstände mit kurzen Stromstößen bei sehr hohen Spannungen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 Promille gemessen werden können.

Zum Zweck der Anwendung der Methode auf Flüssigkeitswiderstände wird das „wirksame mittlere Feld" berechnet, das bei der Messung der Widerstände in Betracht kommt. Ferner wird die Widerstandsänderung, welche infolge der Erwärmung der Flüssigkeit durch den Stromstoß eintritt, und ihr Einfluß auf die Messung abgeleitet.

Köln und Jena, 7. April 1927.

---

1) Eine genauere Rechnung mit Berücksichtigung der Erwärmung des Ausbreitungswiderstandes ist von Malsch, Dissertation Jena, 1924, durchgeführt.

(Eingegangen 8. April 1927)

2. *Über eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze bei Elektrolyten;*
von Max Wien

Man hat bisher weder bei metallischen noch bei elektrolytischen Leitern eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz feststellen können. Auch meine Versuche[1]) mit kurzen Stromstößen bei Elektrolyten in Feldstärken bis zu 500000 Volt/cm ließen mit der damaligen ziemlich unempfindlichen Methode keine Abweichungen erkennen. Hingegen zeigte sich bei den Versuchen die merkwürdige Erscheinung, daß bei einigen elektrolytischen Lösungen die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Spannung schneller war als sie der steigenden Erwärmung durch die Stromstöße bei Berechnung mit dem normalen Temperaturkoeffizienten entsprochen hätte. Nach den Versuchen von Hrn. Malsch und mir[2]) trat diese Erhöhung des Temperaturkoeffizienten besonders bei Flüssigkeiten auf, deren Temperaturkoeffizient niedrig ist, z. B. bei Schwefelsäure, $KHSO_4$ und bei Bormannitlösung. Wir schlossen daraus auf eine Änderung des Temperaturkoeffizienten dieser Lösungen bei kurzen Stromstößen.

Inzwischen ist die Methode sehr viel genauer geworden, wie in der vorstehenden Arbeit dargestellt worden ist, und die Untersuchung wurde auch auf eine größere Anzahl von Lösungen ausgedehnt, insbesondere auch auf Lösungen mit mehrwertigen Ionen. Dabei ergaben sich z. T. erhebliche Ab-

1) M. Wien, Ann. d. Physik 73. S. 162. 1924.

2) J. Malsch u. M. Wien, Phys. Ztschr. 25. S. 559—562. 1924. Hr. Dr. Malsch konnte infolge seines Fortganges nach Köln an den experimentellen Arbeiten leider nicht mehr weiter teilnehmen. An seiner Stelle haben die Herren cand. phys. Bauer und Possner mir bei den Messungen auf das eifrigste geholfen, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

weichungen gegenüber den Widerstandsmessungen nach der Kohlrauschschen Methode, und es zeigte sich, daß die Annahme einer Änderung des Temperaturkoeffizienten für sehr kurze Stromstöße die Beobachtungen nicht zu erklären vermag[1], sondern daß eine wirkliche Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Feldstärke, also eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorliegt.

Bevor die Ergebnisse dargestellt werden, soll noch einiges über die Versuchsanordnung und die Widerstandsgefäße angegeben werden, soweit dies nicht schon in der vorstehenden Arbeit geschehen ist.

Versuchsanordnung und Widerstandsgefäße

Die Versuchsanordnung und die Meßmethode sind im wesentlichen in der vorstehenden Arbeit beschrieben worden. Die Untersuchung bestand darin, daß man den Widerstand bei verschiedenen Spannungen maß und auf diese Weise die Änderung des Widerstandes mit der Spannung feststellte. Im Verlauf der Versuche zeigte es sich, daß die Ergebnisse von der Stromform und in gewissen Grenzen auch von der Dauer des Stoßes abhängig waren. Infolgedessen mußte bei der Einrichtung des Schwingungskreises darauf gesehen werden, daß das Dekrement, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, konstant blieb, und weiter, daß die Schwingungsdauer, also das Produkt aus Kapazität und Selbstinduktion, nicht allzu klein und auch nicht allzu groß wurde.

In der Tab. 1 sind die verwandten Schwingungskreise angegeben. Sie besaßen alle für einen Gesamtwiderstand (inkl. Funkenwiderstand) von 100 Ohm ein Dekrement $\vartheta = 2{,}2$.

Wenn im gleichen Gefäß verschiedene Leitfähigkeiten untersucht werden sollten, so mußte, um das Dekrement gleichzuhalten, die Selbstinduktion bei gleichbleibender Kapazität für die verschiedenen Widerstände verschieden groß gewählt werden. In der Regel wurde mit drei Widerständen von 85, 170 und 340 Ohm gearbeitet, demnach mußten die Selbst-

1) Die Ergebnisse meiner Arbeit „Über die Abhängigkeit der inneren Reibung und der elektrolytischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von der Temperatur", Ann. d. Phys. 77. S. 560. 1925, wie sie S. 585 u. 586 zusammengestellt sind, werden hiervon nicht berührt.

induktionen sich wie 1:4:16 verhalten. Die Konstanten der für diese Versuche meist benutzten Schwingungskreise finden sich in Tab. 1a.

Tabelle 1

Schwingungskreise

Nr.	C cm	L cm	$\tau = 2\pi\sqrt{CL}$ sec
1	900	$1{,}9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{-7}$
2	1 400	$3{,}0 \cdot 10^4$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
3	4 650	$1{,}0 \cdot 10^5$	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$
4	7 900	$1{,}7 \cdot 10^5$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
5	15 300	$3{,}2 \cdot 10^5$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
6	31 000	$6{,}6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-5}$
7	51 000	$1{,}1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1a

Nr.	C cm	L cm	$\tau = 2\pi\sqrt{CL}$ sec
4a	7 900	$4{,}2 \cdot 10^4$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
4	7 900	$1{,}7 \cdot 10^5$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
4b	7 900	$6{,}6 \cdot 10^5$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$

Sollten Lösungen sehr verschiedener Leitfähigkeit untersucht werden, so blieb nichts anderes übrig, als die Gefäße entsprechend abzuändern, so daß der Widerstand für die verschiedenen Leitfähigkeiten der gleiche blieb. Anderseits mußte zur Erzielung starker Felder die Länge des Widerstandes sehr klein sein. Für schlecht leitende Lösungen wurden einfach in einem Glasgefäß zwei Platinelektroden im Abstand von 0,5 bis 2 mm einander gegenüberstehend benutzt (vgl. vorstehende Arbeit S. 321, Fig. 6a). Für besser leitende Flüssigkeiten mußten Hartgummiplatten mit kleinen Löchern (vgl. Fig. 6b) zwischen den Elektroden angebracht werden, wie ich sie schon in früheren Arbeiten über diesen Gegenstand[1]) verwandt habe. Erstere sind natürlich vorzuziehen, da einmal die Erwärmung kleiner ist, weil die Masse des Elektrolyten größer ist, und außerdem weil man das Feld aus dem Abstand der Elektroden leicht berechnen kann. Bei den Platten

1) M. Wien, a. a. O. S. 167.

mußte der Ausbreitungswiderstand an beiden Enden der Löcher berücksichtigt werden, so daß Korrektionen bei den Feldern und bei dem Effekt anzubringen waren, wie es in vorstehender Arbeit S. 322 u. 323 dargestellt ist.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Widerstandskapazitäten der Gefäße konnte die Leitfähigkeit $\varkappa$ der untersuchten Lösungen zwischen etwa 0,005 und 0,00005, also etwa in den Grenzen 1:100 variiert werden.

Die für die mitgeteilten Messungen verwandten Gefäße sind in der folgenden Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Gefäße

Nr.	n	2ϱ cm	r cm	$\frac{R}{R_l}$	h cm	h'	$\frac{\bar{\mathfrak{E}}}{V_F}$
I mit	400	0,047	1,55	1,86	0,064	0,14	2,6
II Platte	369	0,045	1,55	1,35	0,13	0,20	1,7
III	—	—	0,8	—	0,08	0,093	3,9
IV	—	—	0,95	—	0,05	0,059	5,9
V	—	—	1,53	—	0,2	0,23	1,55
VI	—	—	1,00	—	0,2	0,23	1,55

Darin bedeuten n die Anzahl der Löcher in den Platten, 2ϱ den Durchmesser der Löcher in Zentimetern, r den Radius der Platinelektroden, R/R_l den Umrechnungsfaktor zur Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes bei den Platten, h die Dicke der Platten bzw. den Abstand der Elektroden, h' die wirksame Dicke der Platten unter Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes und des Funkenwiderstandes (vgl. vorstehende Abhandlung S. 323), $\bar{\mathfrak{E}}$ die mittlere elektrische Feldstärke in KV je Zentimeter, V_F die Funkenspannung in KV je Zentimeter.

Endlich mögen hier noch zwei Beispiele für ganze Versuchsreihen an einer Lösung gegeben werden (über die Einzelmessungen von Widerständen vgl. die vorstehende Arbeit).

Darin ist F = Funkenstrecke, ΔR die beobachtete Widerstandsänderung in Ohm, $\Delta\lambda$ die daraus in sogleich zu besprechender Art berechnete Änderung der Leitfähigkeit in Prozenten. Bei der zweiten Versuchsreihe ist eine allmähliche

Änderung des Ausgangswertes der Messung ($F = 2$ mm) deutlich hervortretend, welche auf kleinen Temperaturänderungen während der Messung beruht.

Tabelle 3

Beispiele

H_2SO_4: $\varkappa = 0{,}001$, $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$, $R = 194{,}5$, 17,4°, Gefäß I, $\vartheta = 2{,}5$

F (mm)	ΔR (Ω)	F (mm)	Hieraus: ΔR (Ω)	Hieraus: $\Delta\lambda$ (%)
5	0,8	5	0,75	0,38
8	1,5	8	1,4	0,73
12	2,2	12	2,15	1,13
16	3,2	16	3,15	1,68
20	4,1	20	4,0	2,15
16	3,1			
12	2,1			
8	1,3			
5	0,7			

Cerosulfat: $\varkappa = 0{,}0001$, $\tau = 7{,}7 \cdot 10^{-6}$, 18,0°, $R = 176{,}0\ \Omega$, Gefäß V, $\vartheta = 2{,}2$

F (mm)	ΔR (Ω)	F (mm)	Hieraus: ΔR (Ω)	Hieraus: $\Delta\lambda$ (%)
2	2,15	2	2,0	1,2
6	6,17	6	6,0	3,7
12	11,85	12	11,8	7,7
2	1,96			
12	11,82			
6	5,81			
2	1,86			

Trotzdem durch eine Pumpvorrichtung die Flüssigkeit in dem Widerstandsgefäß dauernd hin und her gepumpt wurde, ließen sich diese Temperaturschwankungen nicht ganz vermeiden und bildeten eine Fehlerquelle bei den Versuchen. Immerhin waren, wenn nicht noch andere Störungen, z. B. Hydrolyse (S. 349) hinzutraten, die Widerstandsmessungen in der Regel auf 1 Promille genau reproduzierbar, vielfach war die Genauigkeit viel größer. Die prozentuale Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda$ berechnet sich aus der beobachteten Widerstandsänderung ΔR und den Anfangswiderstand R_0 in folgender Art. Es ist:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{R_0 - R}{R} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R}{R_0 - \Delta R}.$$

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß bei der Methode die Verminderung des Widerstandes ΔR durch Hinzufügung von Hochfrequenzwiderständen kompensiert wurde, so daß der Widerstand im Zweig gleich blieb. Dadurch vermindert sich die Spannung an dem Flüssigkeitswiderstand im Verhältnis von $\frac{R}{R_0} = \frac{R_0 - \Delta R}{R_0}$. Demnach ist, um das Ergebnis für die volle Spannung zu erhalten, $\Delta R/R$ noch mit R_0/R zu multiplizieren, so daß wir erhalten:

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta R \cdot R_0}{R^2} = \frac{\Delta R \cdot R_0}{(R_0 - \Delta R)^2}.$$

A. Natur des Effektes

Die früheren und die jetzigen Beobachtungen zeigten, daß bei einigen Elektrolyten eine Vergrößerung der Leitfähigkeit mit zunehmender Spannung eintritt, die größer ist, als sie der Temperaturerhöhung unter Voraussetzung des normalen Temperaturkoeffizienten entspricht.

Es handelt sich zunächst darum, den experimentellen Nachweis zu führen, daß hier eine wirkliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz, d. h. eine Änderung der Leitfähigkeit mit der Spannung vorliegt und nicht etwa eine sekundäre Wirkung der Stromwärme, wie wir früher angenommen hatten.

Dieser Beweis kann auf verschiedene Art geführt werden. Einmal durch Betrachtung der Form der Kurve, die die Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Spannung darstellt. Besteht die Wirkung in einer Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten, so muß sie proportional der Erwärmung, d. h. proportional dem Quadrat der Spannung sein. Nur würde die Neigung der Geraden, welche diese Änderung darstellt, steiler sein als beim normalen Temperaturkoeffizienten. Liegt jedoch eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vor, bei der die Leitfähigkeit proportional der Spannung wächst, so ist die Kurve durch die Gleichung

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_\varepsilon + \Delta\lambda_w = AV + BV^2$$

gegeben, wobei das erste Glied $\Delta\lambda_\varepsilon = A \cdot V$ der Abweichung vom Ohmschen Gesetz, das zweite Glied $\Delta\lambda_w = B \cdot V^2$ der Zunahme der Leitfähigkeit durch die Erwärmung entspricht, wie sie dem normalen Temperaturkoeffizienten zukommt.

Natürlich wäre es denkbar, daß auch der Temperaturkoeffizient, wie früher angenommen, für kurze Stromstöße ein anderer ist als der normale. Jedoch hat sich, wie gleich hier bemerkt werden soll, bei den bisher untersuchten wäßrigen Lösungen kein Anhalt dafür ergeben.

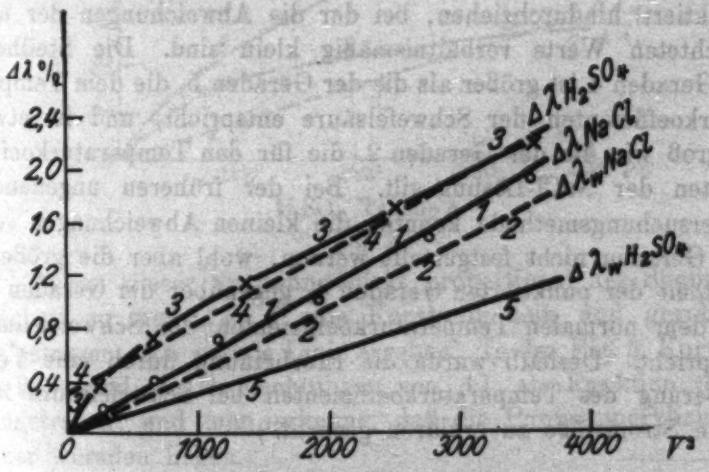
Zunächst soll als Beispiel eine Beobachtung an NaCl angeführt werden, bei der die Wärmewirkung weit überwiegt, so daß die Abweichung vom Ohmschen Gesetz nicht merklich ist.

Tabelle 4

NaCl: $x = 0{,}001$, $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$, $R = 187\ \Omega$

F mm	V KV	V^2	$\Delta\lambda$ %
5	17,4	303	0,2
8	26,1	680	0,4
11	34,5	1160	0,7
14	43,5	1900	1,0
17	52,0	2760	1,5
20	59,6	3560	1,9

In der Tab. 4 ist wieder F die Schlagweite in Millimetern, V das Funkenpotential in KV, $\Delta\lambda$ die Änderung der Leitfähigkeit in Prozenten.



NaCl und H_2SO_4, Tabellen 4 und 5
Fig. 1

Aus der Tabelle und aus der Fig. 1, Kurve 1 ist zu entnehmen, daß $\Delta\lambda$ merklich proportional V^2 ist. Die beob-

achteten Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden. Wir werden später sehen, daß der Spannungseffekt $\Delta\lambda_v$ hier tatsächlich sehr gering ist und der reine Wärmeeffekt $\Delta\lambda_w$ etwa durch die von der Kurve 1 nur wenig abweichende punktierte Gerade 2 der Fig. 1 dargestellt sein würde.

In der Tab. 5 ist eine Messung an einer Schwefelsäurelösung angeführt, bei der die Abweichung vom Ohmschen Gesetz neben der Wirkung der Wärme sich bereits deutlicher merklich macht.

Tabelle 5

Schwefelsäure: Leitfähigkeit $\varkappa = 0{,}001$, $\varkappa = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$, 194 Ω

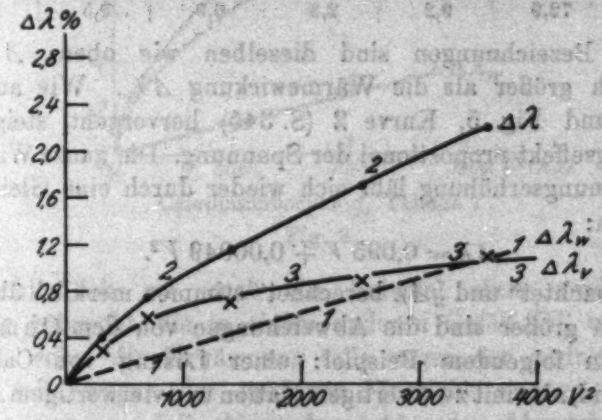
F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100\,\Delta\lambda_v}{V}$ %	$\Delta\lambda$ ber. %
5	17,4	0,39	0,1	0,29	1,7	0,42
8	26,1	0,75	0,2	0,55	2,1	0,72
12	37,2	1,19	0,5	0,69	1,9	1,15
16	50,0	1,7	0,8	0,9	1,8	1,75
20	59,6	2,2	1,1	1,1	1,8	2,27

In der Fig. 1 entspricht die oberste Kurve 3 der bei dieser Lösung beobachteten Gesamtänderung. Sie verläuft offenbar nicht mehr geradlinig, jedoch kann man eine Gerade 4 (punktiert) hindurchziehen, bei der die Abweichungen der beobachteten Werte verhältnismäßig klein sind. Die Steilheit der Geraden 4 ist größer als die der Geraden 5, die dem Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure entspricht, und ist etwa so groß wie die der Geraden 2, die für den Temperaturkoeffizienten der NaCl-Lösung gilt. Bei der früheren ungenauen Untersuchungsmethode konnten die kleinen Abweichungen von der Geraden nicht festgestellt werden, wohl aber die größere Steilheit der punktierten Geraden 4, gegenüber der Geraden 5, die dem normalen Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure entspricht. Deshalb wurde die Erscheinung durch eine Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten bei Schwefelsäure für kurze Stromstöße zu erklären gesucht.[1])

1) Daß die punktierte Gerade (4) nicht durch den Koordinatennullpunkt geht, spielte bei den alten Beobachtungen keine Rolle, da der absolute Wert, wie in einer früheren Arbeit (M. Wien, a. a. O. S. 173) erläutert wurde, wegen der Kapazitätswirkung nicht sicher feststellbar war, und so eine Verschiebung der Geraden parallel mit sich selbst eintreten konnte.

Jetzt, bei der genaueren Meßmethode, traten die Abweichungen der Beobachtungen gegenüber der Geraden besonders bei geringeren Spannungen deutlich hervor. Sie sind erheblich größer als die Beobachtungsfehler, so daß hier auf eine tatsächliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz geschlossen werden muß.

Zieht man (vgl. Fig. 2) die dem normalen Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure entsprechende Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda_w$ von $\Delta\lambda$ ab, so erhält man die Abweichung vom Ohmschen Gesetz, den Spannungseffekt $\Delta\lambda_v$ (in der Fig. 2 als Kurve 3 bezeichnet). $\Delta\lambda_w$ wurde dabei in der Weise berechnet, daß die in demselben Gefäß unter den gleichen Bedingungen für NaCl gemessene Wärmewirkung mit dem Verhältnis des Temperaturkoeffizienten multipliziert wurde.



H_2SO_4, Tabelle 5
Fig. 2

Wenn dieser Spannungseffekt proportional der Spannung wächst, so muß $\Delta\lambda_v : V$ eine Konstante sein und graphisch aufgetragen eine gerade Linie ergeben. In der Fig. 5, Kurve 1, (S. 345) sind die Beobachtungen von $\Delta\lambda_v$ als Funktion von V eingetragen, und man erkennt, daß die Punkte merklich auf einer Geraden liegen.

Die ganze Wirkung der Potentialerhöhung läßt sich demnach bei dieser Schwefelsäurelösung durch eine Gleichung

$$\Delta\lambda = 0{,}019\ V + 0{,}00032\ V^2$$

darstellen. In Tab. 5 sind die nach dieser Formel berechneten

Werte in der letzten Reihe unter „$\Delta\lambda$ berechnet“ angegeben und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit „$\Delta\lambda$ beob.“ überein.

Auch bei diesem Beispiel waren die Abweichungen noch recht gering. Überzeugender werden die folgenden Beispiele mit Ionen von höherer Wertigkeit sein, bei denen die Abweichungen erheblich größer werden.

Tabelle 6

Berylliumsulfat: $x = 0{,}001$, $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$, 179,7 Ω

F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100\,\Delta\lambda_v}{V}$ %	$\Delta\lambda$ ber. %
5	17,4	1,8	0,2	1,6	9,2	1,8
10	31,7	3,6	0,5	3,1	9,8	3,5
15	47,0	5 5	1,0	4,5	9,6	5,6
20	59,6	7,5	1,6	5,9	9,9	7,4
25	72,9	9,2	2,3	6,9	9,5	9,1

Die Bezeichnungen sind dieselben wie oben, $\Delta\lambda_v$ ist wesentlich größer als die Wärmewirkung $\Delta\lambda_w$. Wie aus der Tab. 6 und Fig. 5, Kurve 2 (S. 345) hervorgeht, steigt der Spannungseffekt proportional der Spannung. Die ganze Wirkung der Spannungserhöhung läßt sich wieder durch eine Gleichung darstellen:

$$\Delta\lambda = 0{,}095\,V + 0{,}00049\,V^2.$$

„$\Delta\lambda$ beobachtet“ und „$\Delta\lambda$ berechnet“ stimmen merklich überein.

Noch größer sind die Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz in folgendem Beispiel: einer Lösung von Calciumferrocyanid, also mit zweiwertigem Kation und vierwertigem Anion.

Tabelle 7

Calciumferrocyanid: $x = 0{,}001$, $\tau = 6{,}7 \cdot 10^{-6}$, 166 Ω, Gefäß I

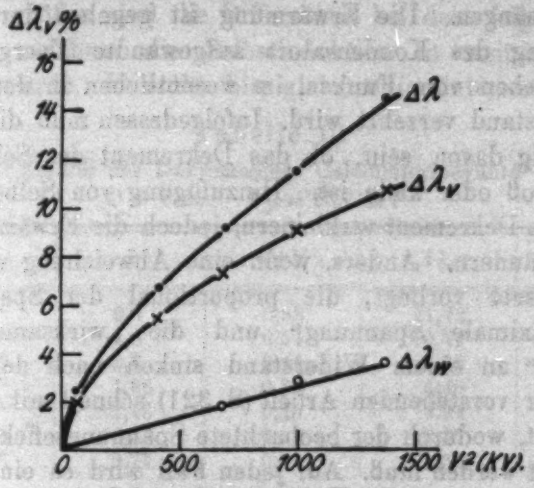
F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100\,\Delta\lambda_v}{V}$ %	$\Delta\lambda$ ber. %
2	8,0	2,4	0,2	2,2	28	2,4
6	20,3	6,6	1,1	5,5	27	6,7
8	26,1	9,1	1,8	7,3	28	9,1
10	31,7	11,7	2,7	9,0	28	11,6
12	37,2	14,4	3,7	10,7	29	14,2

Die drei Kurven der Fig. 3 zeigen die Abhängigkeit von $\Delta\lambda$, $\Delta\lambda_w$ und $\Delta\lambda_v$ von V^2. In Fig. 5 ist in der obersten Kurve 3 $\Delta\lambda_v$ als Funktion von V dargestellt, die Kurve verläuft

wieder merklich geradlinig. Die ganze Wirkung der Spannungserhöhung wird durch die Formel

$$\Delta\lambda = 0{,}28\,V + 0{,}0027\,V^2$$

wiedergegeben. Hier geht die Abweichung vom Ohmschen Gesetz schon über 10 Proz. hinaus.



Calciumferrocyanid, Tabelle 7

Fig. 3

Schließlich sei noch ein Beispiel einer verdünnteren Lösung gebracht, die in einem anderen Gefäß (III) untersucht wurde, wobei die Erwärmung teils wegen der geringen Spannung, teils wegen der größeren Flüssigkeitsmenge sehr viel kleiner war, so daß $\Delta\lambda_w$ neben $\Delta\lambda_v$, der Abweichung vom Ohmschen Gesetz, beinahe verschwindet. Diese letztere überschreitet hier trotz der geringen Spannung 14 Proz.

Tabelle 8

Bariumferrocyanid: $x = 0{,}0002$, Gefäß III, $\tau = 4{,}5 \cdot 10^{-6}$, $R = 204{,}9\ \Omega$

F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100\,\Delta\lambda_v}{V}$ %
0,5	2,5	3,6	0,04	3,6	145
1,0	4,5	6,7	0,08	6,6	147
1,5	6,3	9,1	0,14	9,0	144
2,0	8,0	12,3	0,22	12,1	151
2,5	9,7	14,9	0,30	14,6	151

Einfluß des Dekrementes auf den Spannungseffekt.

Ein zweites Kriterium dafür, daß es sich hier nicht um eine Wärmewirkung, sondern um eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz handelt, ergibt sich aus folgender Überlegung.

Ist die Abweichung eine Wirkung der Jouleschen Wärme, so kann sie gar nicht oder nur wenig von der Form der Stromkurve abhängen. Die Erwärmung ist gegeben durch die bei der Ladung des Kondensators aufgewandte Energie $C/_2 V^2$, die, abgesehen vom Funken, im wesentlichen in dem Flüssigkeitswiderstand verzehrt wird. Infolgedessen muß die Wirkung unabhängig davon sein, ob das Dekrement des Schwingungskreises groß oder klein ist. Hinzufügung von Selbstinduktion würde das Dekrement verkleinern, jedoch die Erwärmung nicht merklich ändern. Anders, wenn eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorliegt, die proportional der Spannung ist. Die „maximale Spannung“ und die „wirksame mittlere Spannung“ an einem Widerstand sinken nach den Ermittelungen der vorstehenden Arbeit (S. 321) schnell mit sinkendem Dekrement, wodurch der beobachtete Spannungseffekt ebenfalls verkleinert werden muß. Auf jeden Fall wird es ein Kriterium für eine reine Wärmewirkung sein, wenn der Effekt durch Vergrößerung der Selbstinduktion und die damit verknüpfte Verkleinerung des Dekrementes nicht merklich verändert wird. Hingegen wird eine starke Verminderung des Effektes mit sinkender Dämpfung ein Beweis für eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz sein.

In der folgenden Tab. 9 sind an einer Reihe von

Tabelle 9.

Einfluß des Dekrementes.

$C = 4650$

L cm	ϑ	$\Delta\lambda$ NaCl	$Al_2(SO_4)_3$
$1{,}9 \cdot 10^4$	4,64	2,46 %	11,48 %
$7{,}4 \cdot 10^4$	2,35	2,37	8,48
$4{,}1 \cdot 10^5$	1,00	2,36	4,45
	$C = 7900$		
$3{,}0 \cdot 10^4$	5,25	2,95	11,08
$1{,}5 \cdot 10^5$	2,25	2,93	7,53
$7{,}7 \cdot 10^5$	1,04	2,87	4,63

Schwingungskreisen mit den Kapazitäten 4650 und 7900 cm bei verschiedenen Selbstinduktionen die Meßergebnisse bei Lösungen von NaCl und $Al_2(SO_4)_3$ zusammengestellt, wobei man deutlich sieht, daß bei NaCl die Verminderung der Wirkung nur eben merklich ist, während sich bei Aluminiumsulfat eine starke Abnahme zeigt.

Noch größer sind die Differenzen bei dem folgenden Beispiel, bei welchem die Selbstinduktion in weiten Grenzen verändert wurde. Es sollte hier gleichzeitig untersucht werden,

Tabelle 10

Einfluß des Dekrementes. Calciumferrocyanid

$C = 7900$ $V_p = 28{,}7$ KV

L. cm	ϑ	$\bar{V}/V$	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v/\bar{V}$
$1{,}9 \cdot 10^4$	6,0	0,58	11,42	8,3
$3{,}0 \cdot 10^4$	4,8	0,54	10,71	8,5
$1 \cdot 10^5$	2,6	0,41	8,82	9,0
$1{,}7 \cdot 10^5$	1,96	0,32	6,46	8,5
$3{,}2 \cdot 10^5$	1,43	0,25	4,94	8,3
$6{,}6 \cdot 10^5$	0,97	0,17	2,37	6,0
$1{,}1 \cdot 10^6$	0,77	0,13	1,53	4,9

ob die Verminderung der Wirkung sich allein durch die Verminderung der mittleren Spannung ($\bar{V}$) erklären läßt oder ob bei sehr geringer Dämpfung eine weitere Verminderung des Effektes über die Berechnung hinaus sich ergibt. Eine solche könnte mit dem Zeichenwechsel des Stromes verbunden sein, mit dem auch eine Richtungsumkehr der durch die Spannung bewegten Ionen eintreten muß. Die letzte Reihe der Tab. 10 $\Delta\lambda_v/\bar{V}$ gibt die der Berechnung aus der mittleren Spannung entsprechenden Zahlen. Man sieht, daß sie bis zu einem Dekrement von etwa 1,5 konstant bleiben, dann aber merklich sinken. Es scheint hier also ein Anlaufvorgang vorzuliegen, so daß erst nach einer gewissen Dauer der hohen Spannung der volle Dauereffekt, der nur von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt, eintritt, eine Erscheinung, die vielleicht für die Theorie des Vorgangs von Bedeutung ist; jedoch bedarf dieser Punkt noch näherer Untersuchung.

Diese starke Abhängigkeit des Spannungseffekts vom Dekrement bedingt, daß, um vergleichbare Resultate zu erhalten, bei den Versuchen das Dekrement gleich groß sein muß, und

zwar wurde, da man nach früheren Versuchen nicht allzu weit mit dem Dekrement hinaufgehen darf, anderseits nach dem eben geschilderten Verhalten, mit dem Dekrement auch nicht zu weit heruntergehen darf, mit einem Dekrement zwischen 2 und 3 gearbeitet. Kleine unvermeidliche Differenzen des Dekrements konnten, wo es nötig erschien, durch Rechnung ausgeglichen werden, da innerhalb gewisser Grenzen der Effekt linear mit dem Dekrement wächst.

Stoßdauer

Die Wirkung des Anlaufsvorgangs mußte sich auch darin äußern, daß bei sehr kurzen Stromstößen der Effekt kleiner ausfiel als bei längeren.

Die *Stoßdauer* konnte durch Änderung von Kapazität und Selbstinduktion der Schwingungskreise variiert werden, was, wie aus der Tab. 1 (S. 329) hervorgeht, in großem Umfange geschehen konnte. Das Dekrement wurde dabei durch passende Auswahl des Verhältnisses von Kapazität und Selbstinduktion möglichst konstant gehalten. Die Beobachtungen wurden an verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. Berylliumsulfat, Lithiumferricyanid, Calciumferrocyanid gemacht. Die Tab. 11 zeigt, daß zunächst mit steigender Dauer des Stromstoßes eine Zunahme des Effekts stattfindet[1]), die besonders deutlich bei sehr kurzer Stoßdauer hervortritt, bei längerer Dauer strebt der Effekt dann einem Grenzwert zu.

Tabelle 11

Einfluß der Stoßdauer

	$BeSO_4$	$Ca_2Fe(CN)_6$	$Ba_2Fe(CN)_6$
$6 \cdot 10^{-7}$	0,92	—	—
$9 \cdot 10^{-7}$	0,99	4,8	—
$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	1,08	6,8	8,6
$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	1,04	8,4	10,9
$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	1,03	10,5	13,1
$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,15	10,5	12,9
$5 \cdot 10^{-5}$	1,07	10,7	13,1

1) Bei der älteren Arbeit von Hrn. Malsch und mir wurde bei den verschiedenen Schwingungsdauern durch die Stromstöße immer die gleiche Wärme zugeführt. Bei tieferen Schwingungszahlen, also größerer Kapazität, wurde deshalb mit geringerer Spannung gearbeitet, wodurch ein geringerer Spannungseffekt $\Delta\lambda_v$ eintreten mußte. Hieraus wurde dann auf eine Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Stoßdauer geschlossen.

Der starke Abfall bei den kurzen Stoßdauern hängt z. T. mit der Wirkung der Kapazität des Flüssigkeitswiderstandes zusammen (vgl. vorstehende Arbeit S. 314); durch sie wird vor allem das Dekrement erniedrigt. Über diese Wirkung wird von anderer Seite noch näher berichtet werden.

Bei den Flüssigkeiten mit Ionen niedriger Wertigkeit, also kleinerem Effekt, dürfte schon etwa bei der Schwingungsdauer von $2 \cdot 10^{-6}$ der Grenzwert erreicht sein, bei mehrwertigen Ionen, wie es scheint, erst bei etwas längerer Stoßdauer. Derartige Beobachtungen beanspruchen längere Zeit und es ist schwer, ganz sichere Ergebnisse zu erhalten, besonders da, wie weiter unten besprochen werden soll, gerade Lösungen mit mehrwertigen Ionen durch Hydrolyse usw. sich mit der Zeit ändern. Es bleibt jedoch auch bei Berücksichtigung dieser Fehlerquellen sicher eine Wirkung des Anlaufs übrig, jedoch kann über die Größe dieser Wirkung noch keine Angabe gemacht werden.

Um für die vorliegenden Versuche Fehler infolge der Anlaufsvorgänge und der Kapazität zu vermeiden, wurde später, nachdem sie erkannt waren, nur noch mit längeren Stoßdauern gearbeitet.

Es sei hier noch bemerkt, daß die *Temperatur* auf die Wirkungen nur einen geringen Einfluß hat. Es brauchte daher auf die genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur bei dem Vergleich verschiedener Lösungen keine Rücksicht genommen zu werden.

Brückenmethode zur qualitativen Feststellung des Effektes

Es erschien wünschenswert, den beobachteten Effekt nicht nur nach der Barrettermethode zu messen, sondern möglichst auch nach einer Methode, die der üblichen Kohlrauschschen Brückenmethode verwandt ist.

Es ist nicht möglich, einen Wechselstrom von so hoher Spannung, wie er für die Beobachtung des Effekts nötig ist, dauernd durch einen Flüssigkeitswiderstand zu leiten, weil die Erwärmung viel zu groß sein würde und wahrscheinlich auch Elektrolyse die Beobachtung stören würde. Hingegen kann man Stromstöße, wie sie bei der Barretteranordnung benutzt

wurden, auch durch ein Brückensystem leiten und die Brückeneinstellung mit einem Telephon machen, indem man auf ein Minimum des Knackens im Telephon beim Durchgang des Stromstoßes einstellt. Die Schwierigkeit ist dabei, daß die kurzen Stromstöße zu Ladungen der Brücke Veranlassung geben, und dadurch das Minimum unscharf und die Messung ungenau wird. Man kann jedoch eine möglichst gute Einstellung erzielen, indem man (vgl. Fig. 4) die Brücke so anordnet, daß die Zweige 1 und 2 aus größeren Flüssigkeitswiderständen bestehen (dem zu untersuchenden Widerstand und dem Vergleichswiderstand) und in den Zweigen 3 und 4 nur ein kurzer Meß-

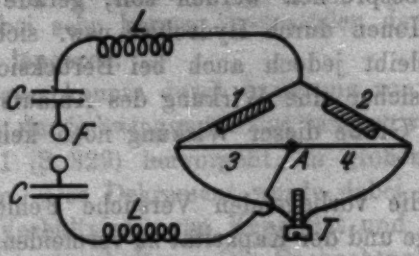


Fig. 4. Brückenmethode

draht von geringem Widerstand sich befindet. Leitet man dann den Verzweigungspunkt *A* auf diesen Brückendraht zur Erde ab, so ist die Aufladung des Telephons verhältnismäßig gering und das Minimum ist ziemlich scharf, so daß man bei niedrigen Potentialen — etwa bis zu 1 mm Funkenstrecke — auf etwa 1 Proz. einstellen kann, während bei höheren Potentialen — zum Teil infolge des Effekts — das Minimum unschärfer wird, so daß 2—3 Proz. Einstellungsfehler eintreten können. Ich habe als Brückendraht den in der vorstehenden Arbeit (S. 308) geschilderten Draht mit Schleifkontakt von Zeiss mit Vorteil benutzt, der einen Gesamtwiderstand von nur 1 Ohm besitzt. Das Telephon muß auch besonders ausgesucht werden und darf keinen zu hohen Widerstand haben.

Aus diesen Gründen sind die Messungen nicht sehr genau, auch ist es unsicher, worauf die Einstellung schließlich erfolgt, da der Widerstand sich ja während des Stromstoßes, je nach der augenblicklich vorhandenen Spannung ändert. Immerhin ließ sich nachweisen, daß der Effekt etwa in der gleichen Größenordnung vorhanden ist, wie bei den Barrettermessungen.

Das zuerst benutzte Gefäß hatte Elektroden von 2 cm Durchmesser, bei einem Abstand von 0,5 mm. Dabei trat ein Durchschlag und Zertrümmerung des Gefäßes bei etwa 8 mm Funkenstrecke auf.

Die Widerstandsänderung war bei Kochsalz nicht sicher festzustellen, bei Kupfersulfat betrug sie etwa 5 Proz., bei Aluminiumsulfat etwa 12 Proz. Mit einem anderen Gefäß, den gleichen Elektroden in einem Abstand von 0,6 mm, wurde die folgende Versuchsreihe gewonnen.

Tabelle 12

Brückenmethode. Bariumferrocyanid $\varkappa = 0{,}0002$

F	V (K V)	$\Delta\lambda\%$
0,5	2,6	8,6
1,0	4,5	15,2
1,5	6,3	20,6
2,0	8,0	24,3
3,0	11,3	30,4
4,0	14,4	35,4

In der Tabelle erkennt man die starke Zunahme der Leitfähigkeit bis über 30 Proz., wobei die Wirkung zunächst proportional der Spannung ist, dann aber von etwa 2 mm Funkenstrecke ab deutlich langsamer zunimmt. Hierauf wird sogleich noch eingegangen werden.

Diese Messungen nach einer Brückenmethode sind besonders deshalb hier angeführt, weil sie ohne Schwierigkeiten in jedem Laboratorium wiederholt werden können, so daß man sich leicht von dem Vorhandensein und der Größenordnung des Effekts überzeugen kann. Ob die Brückenmethode sich zu wirklich genauen Messungen eignet, muß noch untersucht werden.

Ergebnisse der Vorversuche

1. Elektrolyte zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit ($\Delta\lambda$) mit steigender Spannung. Die Art der Zunahme beweist, daß sie nicht allein auf Joulescher Wärme beruht ($\Delta\lambda_w$), sondern daß ein Teil ($\Delta\lambda_e$) proportional der Spannung selbst ist und eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz darstellt. $\Delta\lambda_e$ steigt schnell mit der Wertigkeit der Ionen.

2. Die starke Abhängigkeit des Effekts von dem Dekrement des Schwingungskreises beweist ebenfalls, daß die Erscheinung nicht auf Wärmewirkung beruht.

3. Für sehr kurze Stromstöße nimmt der Effekt ab, was zum Teil auf einer Wirkung der Kapazität des Flüssigkeitswiderstandes beruht, zum Teil auf einem Anlaufvorgang. Um diese Wirkungen zu vermeiden, darf nicht mit allzu kurzen Stromstößen gearbeitet werden.

4. Messungen mit einer Brückenanordnung ergaben qualitativ die gleiche Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Spannung wie die Barrettermethode.

B. Ergebnisse

Nachdem im Vorstehenden durch Vorversuche die allgemeine Natur des Effekts klargestellt worden ist, kommen wir nun zu der Darstellung der eigentlichen Messungen. Es mußten vor allem die drei grundlegenden Fragen genauer untersucht werden:

a) Steigt die Leitfähigkeit mit wachsender Spannung immer weiter an?

b) Wie hängt der Effekt von der Wertigkeit der Ionen ab?

c) Wie hängt der Effekt von der Konzentration der Lösung ab?

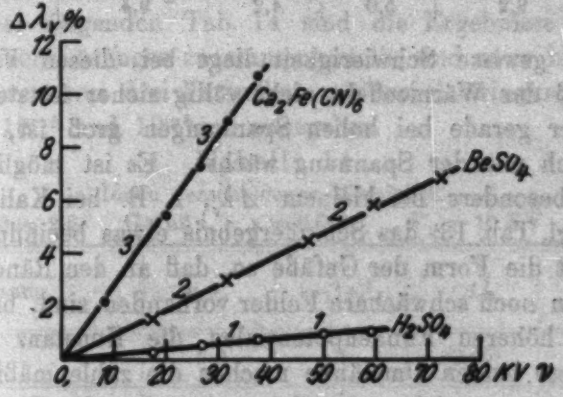
Bei dem großen Umfang des zu bearbeitenden Gebietes ist es bisher noch nicht möglich gewesen, alle Einzelheiten zahlenmäßig genau festzustellen, jedoch konnten die grundlegenden Fragen qualitativ mit Sicherheit beantwortet werden.

a) Abhängigkeit von der Spannung

Aus den obigen Tabellen (Nr. 5—8) ergibt sich, daß der Effekt innerhalb weiter Grenzen proportional der Spannung ist. Um dies noch deutlicher zu zeigen, sind in Fig. 5, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde, die Ergebnisse für Schwefelsäure, Berylliumsulfat und Calciumferrocyanid aufgezeichnet, $\Delta\lambda_v$ als Ordinate, das Funkenpotential V als Abszisse. Die beobachteten Punkte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf geraden Linien.

Es drängt sich jetzt die Frage auf, ob die Zunahme der Leitfähigkeit, die bei den bisher mitgeteilten Beobachtungen ja schon recht erheblich ist, nun noch immer weiter so fortgeht, oder ob bei weiterer Steigerung der Spannung die Zunahme geringer wird und schließlich die Leitfähigkeit sich einem konstanten Grenzwerte nähert.

Bei konzentrierteren Lösungen gelang es, wie gesagt, nicht ein merkliches Abbiegen der Kurve von einer Geraden festzustellen, geschweige denn die Grenze zu erreichen, weil bei



Abhängigkeit von der Spannung, Tabellen 5, 6, 7
Fig. 5

allzu hoher Spannung ein Durchschlag der dünnen Flüssigkeitsschicht erfolgte. Bei sehr verdünnten Lösungen tritt jedoch schon bei mäßigen Spannungen ein starkes Abflachen der Kurve ein, wie es z. B. auch aus der in Tab. 12 (S. 343) mitgeteilten Versuchsreihe nach der Brückenmethode hervorgeht. Bei Leitfähigkeiten von $\varkappa = 0{,}0002$ bis zu 0,00005 ist dieses Abbiegen überall deutlich bemerkbar, ja es scheint sogar, daß in manchen Fällen schon der konstante Grenzwert der Leitfähigkeit erreicht wurde. In der folgenden Tabelle sind für Kaliumferrocyanid $\varkappa = 0{,}0001$, Kupfersulfat $\varkappa = 0{,}0001$ und Bariumferrocyanid $\varkappa = 0{,}0002$ die Meßergebnisse angegeben. Man sieht, daß für die erstgenannte Lösung schon annähernd die Konstanz erreicht ist, während bei der Kupfersulfat- und bei der Bariumferricyanid-Lösung $\Delta\lambda_v$ noch merklich, wenn auch viel langsamer mit der weiteren Erhöhung der Spannung ansteigt.

Tabelle 13

Grenzeffekt. Gefäß IV

	$K_4[Fe(CN)_6]$ $x = 0{,}0001$			$CuSO_4$ $x = 0{,}0001$	$Ba_3[Fe(CN_6)]_2$ $x = 0{,}0002$
F mm	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_\infty$	$\Delta\lambda_s$	$\Delta\lambda_s$	$\Delta\lambda_s$
1	1,8	0,1	1,7	3,5	4,0
3	3,6	0,6	3,0	5,7	8,5
5	5,1	1,3	3,8	7,2	11,6
7	6,3	2,3	4,0	8,3	13,8
9	7,7	3,6	4,1	8,9	15,3
11	9,2	5,0	4,2	9,4	16,2

Eine gewisse Schwierigkeit liegt bei diesen Versuchen darin, daß der Wärmeeffekt nicht völlig sicher feststellbar ist und dieser gerade bei hohen Spannungen groß ist, weil er quadratisch mit der Spannung wächst. Es ist möglich, daß dadurch besonders bei kleinem $\Delta\lambda_s$, z. B. bei Kaliumferrocyanid (vgl. Tab. 13) das Schlußergebnis etwas beeinflußt wird. Ferner ist die Form der Gefäße so, daß an den Rändern der Elektroden noch schwächere Felder vorhanden sind, bei denen erst bei höheren Funkenpotentialen die Konstanz erreicht wird. Diese beiden Umstände machen die zahlenmäßigen Ergebnisse etwas unsicher, qualitativ ist aber die Erscheinung völlig sichergestellt.

Wir haben es hier mit einer Wirkung der Spannung zu tun, welche schließlich begrenzt ist, so daß wir von einem „Grenzeffekt" sprechen können. Aus der obigen Tabelle ist schon zu entnehmen, daß dieser Grenzeffekt stark von der Natur der Lösung abhängig ist. Wir werden weiter unten sehen, daß er mit der Konzentration wächst. Leider läßt er sich wegen des Durchschlags nur bei starker Verdünnung mit einiger Sicherheit bestimmen.

b) Einfluß der Wertigkeit der Ionen

Im folgenden soll die Abhängigkeit der Erscheinung von der Wertigkeit der Ionen dargestellt werden. Dazu ist, wie aus dem obigen hervorgeht, der „Grenzeffekt" ungeeignet, weil er nur in wenigen Fällen beobachtet werden kann. Wir müssen uns also vorerst mit dem Anfangs-Anstieg des Effekts mit der Spannung begnügen.

Aus den Vorversuchen stand hier ein reiches Beobachtungsmaterial zur Verfügung, welches wohl hin und wieder noch an Ungenauigkeit litt, da die Methode vielfach noch nicht durchgearbeitet war, aber im Prinzip zur Illustration sehr geeignet ist. Die Mehrzahl der älteren Versuche wurden mit Gefäß I gemacht, das eine Platte von 0,64 mm Dicke mit 400 Löchern von 0,47 mm Durchmesser enthielt. In diesem Gefäß wurden, um stets die gleichen Versuchsbedingungen zu haben, Lösungen von gleicher Leitfähigkeit untersucht, und zwar von der Leitfähigkeit $\varkappa = 0{,}001$.

In der folgenden Tab. 14 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Lösungen zusammengestellt, und zwar ist immer der Mittelwert aus drei Versuchen mit drei Schwingungsdauern zwischen 10^{-5} und 10^{-6} sec angegeben.

Tabelle 14

Ionen verschiedener Wertigkeit

$\vartheta = 2{,}6$, Gefäß I, $\varkappa = 0{,}001$, $V_p = 10$ KV

Lösung	$\nu_1 \nu_2$	$\nu_1^2 \nu_2^2$	$\Delta\lambda_v$	$\frac{100\,\Delta\lambda_v}{\nu_1^2 \nu_2^2}$
(NaCl)	1·1	1	(0,05)	(5)
K_2SO_4	1·2	4	0,16	4
Li_2SO_4	1·2	4	0,21	5
H_2SO_4	1·2	4	0,18	5
$BaCl_2$	2·1	4	0,16	4
$CuCl_2$	2·1	4	0,16	4
$BeCl_2$	2·1	4	0,21	5
$LaCl_3$	3·1	9	0,33	4
$CeCl_3$	3·1	9	0,35	4
$AlCl_3$	3·1	9	0,28 (?)	3 (?)
$K_3[Fe(CN)_6]$	1·3	9	0,42	5
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ . . .	1·3	9	0,42	5
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ . . .	3·1	9	0,48	5
$K_4[Fe(CN_6)]$	1·4	16	0,75	5
$BeSO_4$	2·2	16	1,09	7
$ZnSO_4$	2·2	16	1,27	8
$CuSO_4$	2.2	16	1,24	8
$Al_2(SO_4)_3$	3·2	36	1,9	5
$Ce_2(SO_4)_3$	3·2	36	1,9	5
$La_2(SO_4)_3$	3·2	36	2,2	6
$Ba_3[Fe(CN)_6]_2$	2·3	36	2,0	5
$Ca_2[Fe(CN)_6]$	2·4	64	3,1	5
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	2·4	64	3,2	5

In der Tabelle sind die Lösungen nach dem Produkt der Wertigkeit ihrer Ionen zusammengestellt. In der ersten Reihe ist die Lösung angegeben, in der zweiten das Produkt der Wertigkeit $\nu_1 \nu_2$ ihrer Ionen, in der dritten das Quadrat dieser Zahl, in der vierten die beobachtete Vermehrung der Leitfähigkeit $\Delta \lambda_v$ für eine Funkenspannung von 10000 Volt, in der letzten Reihe die Vermehrung der Leitfähigkeit dividiert durch das Quadrat des Produktes der Wertigkeiten. Die Zahlen für Kochsalz ($\nu_1^2 \nu_1^2 = 1$) sind so klein, daß sie, wie oben gesagt, nicht beobachtbar waren, sie sind daher nur berechnet worden und in Klammern angeführt.

Aus der Tabelle tritt zunächst eine außerordentlich starke Vermehrung des Effekts mit der Wertigkeit der Ionen hervor, und zwar wächst, wie die letzte Reihe zeigt, der Effekt ungefähr proportional dem Quadrat des Produktes der Wertigkeiten. Genau ist diese Beziehung nicht erfüllt, sondern es treten starke Schwankungen auf, z. B. bei $AlCl_3$, die sehr niedrige Zahl 3 (Hydrolyse?), bei Zink- und Kupfersulfat die hohe Zahl 8, gegenüber dem Mittelwert von etwa 5. Die Proportionalität mit $\nu_1^2 \nu_2^2$ gilt also nur der rohen Größenordnung nach.

Die oben erwähnte Berechnung des Effekts für NaCl geschah einfach dadurch, daß der Mittelwert aus den am sichersten bestimmbaren Lösungen durch $\nu_1^2 \nu_2^2$ dividiert wurde.

Die nächste Tab. 15 gibt wiederum für eine ganze Anzahl von Lösungen die Meßergebnisse bei einer Leitfähigkeit, die etwa fünfmal kleiner ist. Man sieht, daß auch hier die obige Beziehung, daß der Effekt annähernd mit dem Quadrat des Produktes der Wertigkeit steigt, besteht. Auch hier treten aber Differenzen auf; bei den Chloriden ist $\Delta \lambda_v$ kleiner als der Mittelwert und bei hochwertigen Ferrocyaniden von Barium und Calcium größer.

Bei noch verdünnteren Lösungen treten, wie wir gleich sehen werden, besondere Schwierigkeiten auf; bei stärkeren Konzentrationen sinkt der Effekt. Der Einfluß der Konzentration wird unten näher erörtert werden.

Tabelle 15

Anfangsanstieg von Ionen verschiedener Wertigkeit

Gefäß III, $x = 0{,}0002$, $\tau = 4{,}5 \cdot 10^{-6}$, $V_p = 10$ KV, $\vartheta = 2{,}6$

Lösung	$\nu_1 \nu_2$	$\nu_1^2 \nu_2^2$	$\Delta\lambda_\infty$	$\frac{10\,\Delta\lambda_\infty}{\nu_1^2 \nu_2^2}$
NaCl	1·1	1	(0,20)	(2,0)
$BaCl_2$	2·1	4	0,68	1,7
$CeCl_3$	3·1	9	1,3	1,5
$Li_4[Fe(CN)_6]$	1·4	16	3,2	2,0
$K_4[Fe(CN)_6]$	1·4	16	2,9	1,7
$BeSO_4$	2·2	16	3,3	2,1
$Ba_3[Fe(CN)_6]_2$	2·3	36	6,5	1,8
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	2·4	64	17,8	2,8
$Ca_2[Fe(CN)_6]$	2·4	64	14,2	2,2

Für Lösungen, die gleiche Konstitution besitzen, stimmten die Beobachtungen recht gut überein, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 16

Lösungen gleicher Wertigkeit und Konstitution

Gefäß IV. $x = 0{,}0001$			Gefäß II. $x = 0{,}00085$		
F	$CuSO_4$ $\Delta\lambda_\infty$	$ZnSO_4$ $\Delta\lambda_\infty$	F	$Ba_2Fe(CN)_6$ $\Delta\lambda_\infty$	$Ca_2Fe(CN)_6$ $\Delta\lambda_\infty$
1	3,5 %	3,6 %	2	1,3 %	1,3 %
3	5,7	6,1	5	2,8	2,8
5	7,2	7,4	7	3,9	3,8
7	8,3	8,5	9	4,8	4,8
9	8,9	9,2	11	6,1	5,9
11	9,4	9,9	13	7,2	7,1

Hingegen treten Unterschiede hervor, wenn zwar das Produkt der Wertigkeit gleich, jedoch die Art der gelösten Ionen eine andere ist, z. B. ist bei Ferrocyankali $\Delta\lambda_\infty$ verhältnismäßig klein, bei Zink- oder Kupfersulfat groß, trotzdem $\nu_1 \nu_2$ bei allen drei Lösungen = 4 ist.

Wirkung der Hydrolyse und anderer chemischer Änderungen der Lösung

Eine Schwierigkeit bei der ganzen Untersuchung besteht darin, daß bei der Lösung durch Hydrolyse oder anderweitigem Zerfall ganz andere Ionen in der Lösung auftreten, als sie in dem Salz vorhanden waren. Infolgedessen ist auch die Wertig-

keit der den Strom führenden Ionen eine andere, und zwar stets eine niedrigere, als sie dem ursprünglichen Salz entsprechen würde. Diese Wirkungen sind besonders groß bei hochwertigen Ionen und bei sehr verdünnten Lösungen.

Andererseits kann man aus der Beobachtung von $\Delta\lambda_v$ entnehmen, welche Ladung die stromführenden Ionen besitzen, insbesondere auch, ob Hydrolyse usw. vorliegt und wie stark sie ist. Einige Beispiele von starker Hydrolyse seien hier angeführt:

Löst man $SnCl_4$ in Wasser, so tritt bekanntlich starke Hydrolyse ein. Dementsprechend wurde auch nicht etwa ein der vierfachen Wertigkeit des Zinns entsprechender großer Gesamteffekt $\Delta\lambda$ beobachtet, sondern die Vermehrung der Leitfähigkeit war sogar noch kleiner als bei NaCl, ein sicheres Zeichen für beinahe völlige Hydrolyse, und der etwa nur 70 Proz. der Leitfähigkeitsvermehrung von NaCl betragende Effekt zeigt, daß der Temperaturkoeffizient der Lösung etwa der der Salzsäure ist, die ja bei der Hydrolyse im wesentlichen entsteht. Der Spannungseffekt ($\Delta\lambda_v$) ist hierbei wegen des kleinen Produkts $\nu_1 \nu_2 = 1$ verschwindend klein, so daß $\Delta\lambda$ im wesentlichen durch den Wärmeeffekt $\Delta\lambda_w$ gegeben ist.

Ähnlich war das Ergebnis bei Thoriumsulfat $[Th(SO_4)_2]$, bei dem entsprechend dem Produkt der Wertigkeiten 4·2 ein sehr hoher Effekt hätte eintreten müssen, das aber ebenfalls nur etwa den Wärmeeffekt zeigte, so daß auch hier wieder beinahe völlige Hydrolyse vorhanden ist.

$FeCl_3$ ergab einen Effekt $\Delta\lambda$, der etwas größer wie beim Kochsalz war. Da die H-Ionen einen kleineren Temperaturkoeffizienten besitzen, so beweist dies, daß die Hydrolyse hier zwar auch stark, aber noch nicht vollständig ist.

Bei Chromaten und Bichromaten vom Lithium und Calcium war $\Delta\lambda_v$ ebenfalls niedriger, als es ihren Wertigkeiten entsprechen würde, bei Lithiumchromat lag der Effekt zwischen dem von 1·1- und 1·2-wertigen Substanzen; bei Calciumchromat zwischen den von 1·2- und 2·2-wertigen Substanzen. Die Bichromate zeigten sowohl bei Lithium wie bei Calcium noch etwas kleinere Effekte als die Chromate.[1])

1) Vgl. P. Walden, Leitfähigkeit der Lösungen II. S. 107—108. Leipzig 1924.

Hr. Prof. Hieber (jetzt Heidelberg) war so freundlich, mir eine Anzahl von Präparaten zur Verfügung zu stellen, welche der Konstitution des Salzes nach, zum Teil ganz außerordentlich hohe Wertigkeiten haben sollten. Leider lösten sie sich größtenteils sehr schlecht, und gerade diejenigen, die die hochwertigsten Ionen besitzen sollten, veränderten offenbar sogleich bei der Lösung ihre Konstitution. Als beständig erwiesen sich Lösungen von Hexaminkobalttrichlorid $[CO(NH_3)_6]Cl_3$ und Trikaliumtrioxalatchromiat $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (in Tab. 14 aufgenommen). Diese Lösungen ergaben den gleichen Wert für den Effekt wie eine Lösung von Ferricyankali, entsprechend ihrer Wertigkeit (1·3). Hingegen zeigte Hexaminkobaltihexanitrokobaltiat $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ nur etwa den gleichen Effekt, während der Wertigkeit des Salzes (3·3) nach der Effekt 9 mal so groß hätte sein müssen.

Die in den obigen Tabb. 14 und 15 angeführten Lösungen waren einigermaßen stabil, jedoch machten sich bei den verdünntesten Lösungen mehrfach ebenfalls Hydrolyse oder andere chemische Änderungen bemerkbar, so daß der Effekt bei längerem Stehen merklich sank. Es schien dies z. T. von der Reinheit des destillierten Wassers abzuhängen, da bei den gleichen Lösungen dieses Sinken einmal langsamer, das andere Mal schneller erfolgte. Ein Beispiel des Sinkens ist in Tab. 17 gegeben.

Tabelle 17

Wirkung der Hydrolyse

Bariumferrocyanid $x = 0{,}000065$. 2 Versuche I. und II.

t = Zeit nach Herstellung der Lösung

t	R		$\Delta\lambda$	
	I.	II.	I.	II.
1 Stunde	358,6	355,4 Ω	11,5 %	11,6 %
24 Stunden	349,4	348,2	8,8	9,5
72 „	338,5	338,2	8,2	9,0
120 „	325,6	331,1	5,5	7,1

Bei den Ferrocyaniden von zweiwertigen Kationen wie Barium- und Calciumferrocyanid ist jedoch in der ersten Zeit nach Herstellung der Lösung der Effekt immer noch so groß,

daß, wie die Tabellen zeigen, die Meßresultate mit der Beziehung $\Delta\lambda_v \sim \nu_1^2 \nu_2^2$ übereinstimmten. Wenn wirklich hier schon *starke* Hydrolyse vorhanden gewesen wäre, so hätte ein sehr viel stärkeres Sinken des Effekts gleichzeitig mit dem Auftreten von Ionen niedrigerer Wertigkeit infolge der Hydrolyse eintreten müssen. Ich komme auf diesen Punkt weiter unten noch zurück.

c) Abhängigkeit von der Konzentration

Eine besonders schwierige Frage war der Einfluß der Konzentration der Lösungen, einmal weil der Vergleich der Meßergebnisse, wenn zu anderen Widerständen und zu anderen Gefäßen übergegangen werden mußte (vgl. vorst. Arbeit S. 815), unsicher wurde. Ferner lag es in der Natur der Meßmethode, daß möglichst bei gleichem Dekrement, also gleichen Widerständen, gearbeitet werden mußte. Es wurden daher nicht etwa Lösungen gleicher Konzentration, bei denen die Widerstände immer verschieden gewesen wären, untersucht, sondern es wurden stets Lösungen gleicher Leitfähigkeit ($\varkappa$) gemessen. Will man bei verschiedenen Lösungen die Ergebnisse für gleiche Konzentration vergleichen, so muß man aus der Leitfähigkeit rückwärts die Konzentration berechnen, was natürlich den Vergleich erschwert.

Hierbei ist es vorteilhaft, daß die Beweglichkeit der meisten Ionen nicht sehr weit voneinander abliegt. Ausnahmen bilden einmal die Säuren wegen des Wasserstoffions, das andere Mal die Lösungen mit sehr hochwertigen Ionen, deren Äquivalentleitfähigkeit vielfach sehr klein ist.

Schließlich ist es auch fraglich, ob man besser tut die Äquivalentkonzentration den Betrachtungen zugrunde zu legen, oder die molekulare Konzentration, die für gleiche Leitfähigkeit $\varkappa$ nun wieder gerade bei den Lösungen mit hochwertigen Ionen kleiner ist als bei denjenigen mit niedrigwertigen.

In der folgenden Tab. 18 sind einige der am stärksten abweichenden Konzentrationen für $\varkappa = 0{,}001$ und $\varkappa = 0{,}0001$ zusammengestellt, und zwar sind die Verdünnungen angegeben, einmal als Äquivalentverdünnung v und dann als Molekularverdünnung v_m.

Die Schwefelsäure besitzt naturgemäß bei diesen Versuchen verhältnismäßig eine sehr geringe Konzentration, trotzdem paßt sie in Tab. 14 in die sonstigen Zahlen hinein. Im übrigen bedarf das Verhalten des Wasserstoffions noch einer besonderen Untersuchung.

Tabelle 18

Konzentration

Lösungen	$x = 0{,}001$ v	$x = 0{,}0001$ v	$x = 0{,}001$ v_∞	$x = 0{,}0001$ v_∞
NaCl	106	1080	106	1080
$K_4[Fe(CN)_6]$ . .	115	1450	460	5800
$Ca_2Fe(CN_6)$ . .	45	800	180	3200
$Ce_2(SO_4)_3$ . . .	35	780	210	4680
$Ba_3[Fe(CN)_6]_2$.	40	550	240	3300

Als charakteristisches Beispiel für den ganzen Verlauf des Effekts bei einem großen Bereich der Konzentration seien zunächst in der Tab. 19 und in Fig. 6 die Versuche an Bariumferricyanid wiedergegeben.

Tabelle 19

Einfluß der Verdünnung

		$Ba_3[Fe(CN_6)_2]_2$					$CuSO_4$	
	$x =$	1 0,0034	2 0,0017	3 0,00085	4 0,0002	5 0,0001	0,0002	0,0001
F	V(KV)	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v$
1 cm	4,5	—	—	—	4,0	4,0	3,6	3,5
2	8,0	2,5	3,2	4,9	—	—	—	4,8
3	11,3	—	—	—	8,5	7,4	6,7	5,7
5	17,4	4,4	7,8	2,2	11,6	9,4	8,6	7,2
7	25,2	—	11,4	—	13,8	10,4	10,5	8,3
9	28,9	8,5	13,8	15,1	15,3	11,0	11,6	8,9
11	34,5	—	16,5	—	16,2	11,3	12,5	9,4
13	40,0	12,9	—	—	—	—	—	—

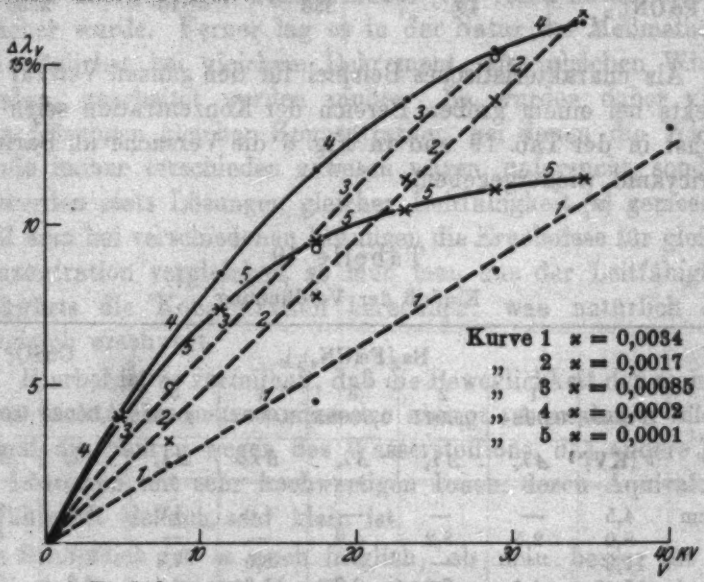
Die Versuche bei den verdünnteren Lösungen wurden mit Gefäß IV gemacht, die bei konzentrierteren Lösungen $x = 0{,}00085$ bis 0,0034 mit Gefäß II, also mit durchlöcherter Platte. Um die Ergebnisse mit den beiden Gefäßen miteinander vergleich-

bar zu machen, wurden die Zahlen des Gefäßes II mit den Verhältnissen der Plattenkonstanten (vgl. Tab. 2)

$$\left(\frac{R_0}{R_i}\right)_{II} \cdot \frac{h'_{II}}{h'_{IV}} = 1{,}35 \cdot \frac{0{,}20}{0{,}059} = 4{,}6$$

multipliziert.

Wenn man in Tab. 19 und Fig. 6 der Reihe nach zu immer größeren Verdünnungen übergeht, so sehen wir bei der Lösung 1 $x = 0{,}0034$ einen ziemlich flachen geradlinigen Anstieg mit der Spannung. Bei der folgenden Lösung 2 $x = 0{,}0017$ bleibt die gerade Linie noch einigermaßen erhalten, jedoch ist der Anstieg steiler, bei 3 $x = 0{,}00085$ ist die Kurve schon etwas gekrümmt, der Anstieg noch etwas steiler als bei 2. Die Steilheit des Anfangsanstiegs scheint sich jedoch dann



Einfluß der Konzentration bei Bariumferricyanid

Fig. 6

einem Maximum zu nähern, das bei den Lösungen 4 und 5, $x = 0{,}0002$ und 0,0001, bereits erreicht sein dürfte. Diese beiden Kurven sind jedoch in ihrem weiteren Verlauf nicht mehr geradlinig, sondern werden immer flacher und nähern sich mit steigender Spannung einem Grenzwert, der bei der Lösung 5 schon annähernd erreicht ist. Infolge dieser Krüm-

mung schneiden die Kurven für die Lösungen 4 und 5 die punktiert gezeichneten geradlinigen Kurven für die Lösungen 2 und 3.

Dieses charakteristische Verhalten findet sich bei anderen Lösungen, z. B. bei Kupfersulfat (Tab. 19) und Bariumferrocyanid

Tabelle 20

$Ba_2[Fe(CN)_6]$

F mm	$x = 0{,}0002$	$x = 0{,}0001$	$x = 0{,}00005$
0,5	6,4	5,3	—
1,0	9,6	8,2	6,3
2,0	—	13,6	—
3,0	21,8	18,1	10,8
5,0	30,7	23,7	13,8
7,0	40,2	28,0	15,6
9,0	47,7	31,4	16,3
11,0	53,8	—	—

(Tab. 20) wieder. Eine schematische Darstellung der Erscheinung ist in Fig. 7 gegeben.

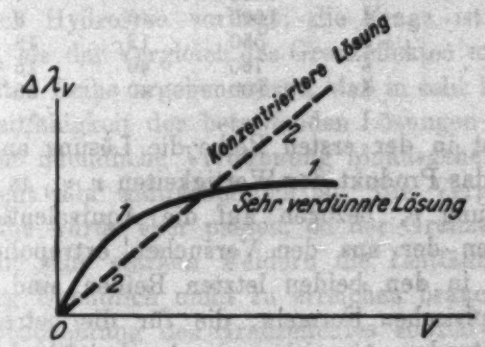


Fig. 7

Mithin müssen wir, wie schon in dem Abschnitt über die Abhängigkeit des Effektes von der Spannung hervorgehoben wurde, unterscheiden zwischen dem Grenzeffekt, der für ganz hohe Spannungen erreicht werden würde, jedoch wegen Durchschlags nur bei wenigen sehr verdünnten Lösungen annähernd erreicht wurde, und dem geradlinigen Anfangsanstieg, der in einem viel weiteren Bereiche der Konzentrationen beobachtet werden kann.

Der Grenzeffekt

Der Grenzeffekt kann, wie gesagt, nur für wenige Lösungen mit einiger Sicherheit angegeben werden. Es ist das insofern bedauerlich, weil der Grenzeffekt für die Natur der Ionen wohl bedeutungsvoll sein dürfte. Er hängt sehr eng mit der Änderung der Äquivalentleitfähigkeit der betreffenden Lösung gegenüber der Leitfähigkeit bei der Verdünnung unendlich (λ_∞) zusammen, und es ist wahrscheinlich, daß die große Geschwindigkeit, welche das hohe Feld den Ionen erteilt, die Gründe der Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration ganz oder teilweise aufhebt. Trotz des sehr spärlichen Zahlenmaterials ist in der Tab. 21 der Versuch gemacht, diesen Zusammenhang nachzuweisen.

Tabelle 21

Grenzwerte für $x = 0{,}0001$

Lösungen	$\nu_1 \nu_2$	v	$\Delta\lambda_g$ %	$\frac{\nu_1 \nu_2 \cdot 0{,}69}{v^{1/2}}$	$\frac{A}{v^{1/2}}$
$K_4[Fe(CN)_6]$	4	1450	4	7	8
$CuSO_4$	4	1000	10	9	20
$Ba_2[Fe(CN)_6]_2$	6	550	12	18	20
$Ce_2(SO_4)_3$	6	780	40	15	60
$Ba_3[Fe(CN)_6]$	8	800	40	20	60

Darin ist in der ersten Reihe die Lösung angegeben, in der zweiten das Produkt der Wertigkeiten $\nu_1 \nu_2$, in der dritten die Verdünnung v, bezogen auf die Äquivalentleitfähigkeit, in der vierten der aus den Versuchen extrapolierte Grenzeffekt ($\Delta\lambda_g$), in den beiden letzten Reihen sind, nach den üblichen empirischen Formeln, die für die betreffende Verdünnung geltenden Abweichungen der Leitfähigkeit von der Leitfähigkeit unendlich in Prozenten berechnet. In der vorletzten Reihe ist diese Rechnung nach der empirischen Formel von Walden

$$\lambda_\infty = \lambda\left(1 + \frac{\nu_1 \nu_2\, 0{,}69}{\sqrt{v}}\right)$$

geschehen. In der letzten Reihe sind der Berechnung die Gleichungen

$$\lambda_\infty = \lambda\left(1 + \frac{A}{\sqrt{v}}\right)$$

und $$\frac{A}{\sqrt{v_1}} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2\sqrt{\frac{v_1}{v_2}}}$$

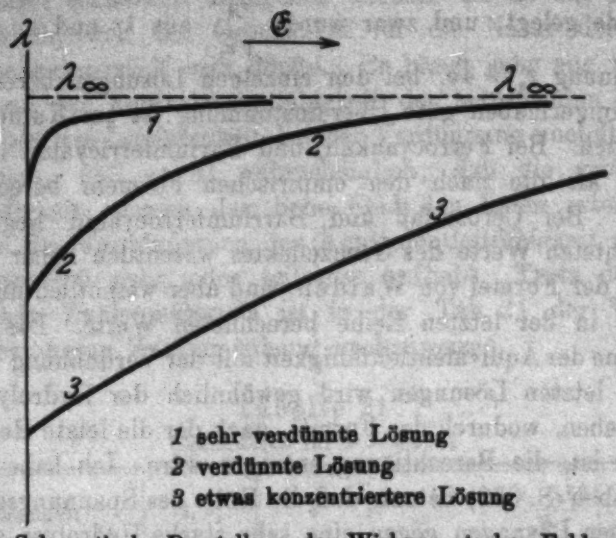
zugrunde gelegt, und zwar wurde $\frac{A}{\sqrt{v_1}}$ aus λ_1 und λ_2 für die Verdünnung $v_2 = 4v_1$ bei den einzelnen Lösungen berechnet.[1]) Eine einigermaßen gute Übereinstimmung ist bei Kupfersulfat vorhanden. Bei Ferrocyankali, und Bariumferricyanid ist $\Delta\lambda_v$ kleiner als die nach den empirischen Formeln berechneten Zahlen. Bei Cerosulfat und Barriumferrocyanid liegen die beobachteten Werte des Grenzeffektes wesentlich höher als die Zahlen der Formel von Walden, sind aber wesentlich niedriger als die in der letzten Reihe berechneten Werte. Die starke Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung bei den beiden letzten Lösungen wird gewöhnlich der Hydrolyse zugeschrieben, wodurch der Formel, nach der die letzte Reihe berechnet ist, die Berechtigung entzogen wäre. Ich habe jedoch schon oben (S. 352) betont, daß die Höhe des Spannungseffektes bei diesen Lösungen gegen eine sehr starke Hydrolyse spricht. Es bedarf offenbar einer systematischen Untersuchung, inwieweit hier wirklich Hydrolyse vorliegt; die Frage ist insofern von Bedeutung, als der Vergleich des Grenzeffektes mit den Zahlen der vorletzten Reihe ergeben würde, daß in sehr hohen Feldern die Grenzleitfähigkeit der betreffenden Lösungen über die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung hinausgehen würde, was an sich nicht sehr wahrscheinlich ist. Ein Vergleich mit der letzten Reihe würde eher passen, da der Grenzwert der Leitfähigkeit in sehr starken Feldern die Leitfähigkeit für die Verdünnung Unendlich nicht zu erreichen braucht.

Die Beobachtung des Grenzeffektes sowohl als auch die theoretische Deutung ist nach dem Vorstehenden äußerst unsicher, und es kann aus den Versuchen vorerst nur geschlossen werden, daß der Grenzeffekt der rohen Größenordnung nach mit der Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit gegenüber der der Leitfähigkeit für die Verdünnung unendlich übereinstimmt.

Machen wir die Hypothese, daß bei genügend starkem

1) Die Werte von λ_1 und λ_2 wurden den Angaben von Walden entnommen, für $Ba_2[Fe(CN)_6]_2$ mußten sie durch besondere Versuche festgestellt werden.

Felde bei allen Konzentrationen λ_∞ erreicht werden würde, so würde sich die ganze Erscheinung schematisch wie in Fig. 8 darstellen lassen.



Schematische Darstellung der Wirkung starker Felder auf die Leitfähigkeit
Fig. 8

Anfangsanstieg

Besser beobachtbar ist der Anfangsanstieg der Leitfähigkeit mit der Spannung. Dieser Anstieg ist derart von der Konzentration abhängig, daß er bei starker Verdünnung einem Maximum zustrebt (vgl. Tab. 19, Fig. 6). Die folgende Tab. 22 gibt für eine Anzahl von Lösungen den Anfangsanstieg bei verschiedenen Konzentrationen. Man sieht, daß bei stärkerer Verdünnung der Anstieg größer wird. Bei stärkster Verdünnung ist dann wieder ein Sinken des Anstiegs zu bemerken, was ja aus der Verminderung des Gesamteffekts (Grenzeffekt) mit der Verdünnung erklärlich wäre; jedoch erscheint es fraglich, ob dieser Abfall reell oder schon der Wirkung der Hydrolyse zuzuschreiben ist, die, wie gesagt, bei den sehr verdünnten Lösungen besonders groß ist.

Aus der Tab. 22 geht hervor, daß bei stärkeren Verdünnungen um das Maximum herum der Einfluß der Konzentration auf den Anfangsanstieg nicht mehr allzu groß ist, und

Tabelle 22

Anfangsanstieg und Verdünnung. Röhre V. $V_p = 10$ KV

Lösungen	$CeCl_3$	$LaCl_3$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Ba_2[Fe(CN)_6]_2$	$La_2(SO_4)_3$	$Ca_2[Fe(CN)_6]$	$Ba_2[Fe(CN)_6]$
$\nu_1^2 \nu_2^2 =$	9	9	9	16	36	36	64	64
$\varkappa$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\alpha$
0,0034	0,07	—	—	0,25	0,8	—	1,2	—
0,0017	0,15	—	—	0,43	1,2	—	1,6	—
0,00085	0,29	—	—	0,58	1,5	—	2,1 →	2,2
0,00026	—	0,37	0,44	0,74	2,2	2,1	—	4,9
0,00013	—	0,38	0,36	0,61	2,0	2,3	—	5,0
0,00006	—	—	—	0,56	1,4	1,9	—	4,7

hierauf dürfte es beruhen, daß wir oben bei den verschiedenen Lösungen zu vergleichbaren Werten gekommen sind, obgleich die Konzentration bei gleicher Leitfähigkeit $\varkappa$ infolge der verschiedenen Äquivalentleitfähigkeit verschieden war.

Der Abfall des Effektes bei stärkerer Konzentration soll noch weiter untersucht werden, macht aber, da zu kleineren Widerständen übergegangen werden muß, eine Abänderung der Versuchsanordnung notwendig.

Absolutwert der Felder

Wir haben bisher meist nur von der Funkenspannung oder auch von der Spannung an der Röhre gesprochen; es fehlt noch die Berechnung des Feldes, für das die Wirkungen bei den verschiedenen Lösungen eintreten. Die dazu nötigen Zahlen sind schon in der Tab. 2, letzte Reihe $\bar{\mathfrak{E}} / V_p$ (S. 330) gegeben. Genaue Zahlenangaben für das Feld zu machen, ist nicht möglich, weil innerhalb der Gefäße nicht überall das gleiche Feld vorhanden ist, sondern neben dem Maximalfeld, wie es zwischen den Elektroden oder innerhalb der Löcher der Platten vorhanden ist, in dem Gesamtwiderstand der Gefäße Flüssigkeitsteile mitspielen, bei denen das Feld geringer ist. Es kann daher nur die Größenordnung für die Felder angegeben werden.

Danach berechnet sich zunächst einmal das zur Erzielung des „Grenzeffekts“ notwendige Feld aus dem Funkenpotential von 35—50000 Volt in Gefäß IV zu 200000—300000 Volt/cm bei $\varkappa = 0{,}00005$ und $\varkappa = 0{,}0001$. Je höher die Konzentration ist, um so höher ist das Feld, für das die Grenze eintritt. Schätzungsweise würde bei der Leitfähigkeit 0,0002 bei Bariumferrocyanid und bei Kupfersulfat die Grenze etwa bei 500000 Volt/cm liegen. Bei höheren Konzentrationen noch viel höher. Ob es gelingt, solche hohen Felder ohne Durchschlag zu erhalten, erscheint äußerst fraglich.

Der Anfangsanstieg und seine Abhängigkeit von dem Felde $\mathfrak{E}$ kann für starke Verdünnungen etwa durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:

$$\lambda_{\mathfrak{E}} = \lambda_0 (1 + 4{,}0\, \nu_1^2 \nu_2^2 10^{-5} \mathfrak{E}\ [\mathrm{KV/cm}]),$$

worin die Zahl 4 auch wieder nur die Größenordnung gibt. Für irgend höhere Konzentrationen muß noch ein Faktor hinzugefügt werden, der der Abnahme mit der Konzentration entspricht.

Um zu zeigen, wieweit die obige Formel die beobachteten Werte von $\Delta\lambda_{\mathfrak{E}}$ wiedergibt, sind in der folgenden Tabelle die beobachteten höchsten Werte von $\Delta\lambda_{\mathfrak{E}}$ der Tab. 22 für $\bar{\mathfrak{E}} = 15{,}5$ KV/cm (Röhre V, $V_F = 10000$ Volt, $\vartheta = 2{,}3$) mit den berechneten zusammengestellt:

	$LaCl_3$	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$	$Ba_2[Fe(CN)_6]_2$	$La_2(SO_4)_3$	$Ba_4Fe(CN)_6$
beob.	0,37	0,44	0,74	2,2	2,3	5,0
ber.	0,56	0,56	0,99	2,2	2,2	4,0

Gesamtergebnis

Wenn wir das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung kurz zusammenfassen, so ist es folgendes:

In hohen Feldern tritt bei elektrolytischen Widerständen eine Steigerung der Leitfähigkeit ($\Delta\lambda_{\mathfrak{E}}$) ein, die zu der durch die Stromwärme bewirkte Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda_{\vartheta}$ hinzutritt. Dieser Spannungseffekt kann unter Umständen hohe Werte erreichen. Es wurden Erhöhungen der normalen Leitfähigkeit um über 50 Proz. beobachtet.

Der Spannungseffekt ist zunächst proportional dem Feld. Bei sehr hohen Feldstärken wird jedoch der Anstieg lang-

samer und nähert sich einer Grenze (Grenzeffekt). Wegen des Funkendurchschlags gelang es nur in wenigen Fällen bei sehr verdünnten Lösungen, die Grenze zu erreichen, und damit die Gesamtänderung der Leitfähigkeit, die durch Vermehrung der Geschwindigkeit der Ionen erreicht werden kann, zu bestimmen. Dieser „Grenzeffekt" entspricht der rohen Größenordnung nach etwa dem Unterschied der Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung gegenüber der bei unendlicher Verdünnung. Der Grenzeffekt steigt mit wachsender Konzentration und mit der Wertigkeit der beiden Ionen an.

Besser beobachtbar ist der Anfangsanstieg der Leitfähigkeit mit der Feldstärke. Dieser Anstieg wächst der Größenordnung nach mit dem Quadrat des Produktes der Wertigkeit der Ionen an und sinkt mit steigender Konzentration. Man kann ihn für starke Verdünnungen ungefähr durch folgende Formel darstellen:

$$\Delta\lambda_{\mathfrak{E}} = \lambda_0 \left(1 + 4{,}0 \cdot \nu_1^2 \nu_2^2 10^{-5} \mathfrak{E}\,[\mathrm{KV/cm}]\right).$$

Hierzu tritt dann noch ein Faktor, welcher der Abnahme des Effektes mit der Konzentration entspricht.

Für vielfachen Rat im Verlaufe dieser Arbeit bin ich den Herren Debye-Zürich, Hüttig-Prag und insbesondere Joos-Jena zu herzlichem Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Elektro-Physik-Ausschuß bin ich für die Unterstützung der Versuche dankbar.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, 7. April 1927.

(Eingegangen 8. April 1927)

3. *Zur Frage des Vorhandenseins von festem Stickstoff in der Erdatmosphäre;* *von Heinz Pelzer*

Zusammenfassung: Mit Hinblick auf die Vegardsche Nordlichthypothese wird untersucht, ob die höheren Atmosphärenschichten im Strahlungsgleichgewichte mit der Erd- und Sonnenstrahlung eine Temperatur erreichen können, die unterhalb des Schmelzpunktes von Stickstoff (36° *K*) liegt. Es ergibt sich, daß diese Temperatur auch auf der Nachtseite der Erde nur unter folgenden Voraussetzungen erreicht werden könnte: Bei Annahme einer gleichförmigen (grauen) Absorption müßten die tieferen Atmosphärenschichten die Erdstrahlung so gut wie vollkommen (bis auf einen Bruchteil 10^{-1430}) absorbieren, oder aber selektiv bloß im Ultrarot mindestens 99,5 Proz. der Strahlung dieses selektiv absorbierten Spektralbereiches. Da diese Voraussetzungen schwerlich zutreffen können, scheint die Vegardsche Nordlichthypothese aus thermodynamischen Gründen allein schon abzulehnen zu sein.

Inhalt: § 1. Gleichgewichtstemperatur eines kleinen Körpers von bestimmten Absorptionsverhältnissen in einem Strahlungsfelde. — § 2. Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Erdatmosphäre, die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und ihre Lösung. — § 3. Die Näherungsmethode nach Schuster, Schwarzschild und Emden. — § 4. Vergleich der Integralgleichung mit der Näherungsmethode. Diskussion für die Fälle der tiefsten möglichen Temperatur. — § 5. Mitberücksichtigung der Sonnenstrahlung nach Milne. Verallgemeinerung und numerisches Beispiel.

Nach der Vegardschen Nordlichthypothese (18), welche die grüne Linie 5577,35 Å. im Spektrum des Nordlichtes festem Stickstoff zuschreibt, müßte in einer Höhe von etwa 100 km eine Temperatur von höchstens $-237°\,C = 36°\,K$ vorhanden sein, damit dort fester Stickstoff existieren kann.

Eine so tiefe Temperatur ist nun nach einer Extrapolation des tatsächlich gemessenen Temperaturverlaufs in größeren Höhen (Registrierballone) sehr unwahrscheinlich und widerspricht den Ergebnissen fast aller Autoren, die diese Frage theoretisch behandelt haben. [Z. B. Atkinson (1), Lindemann-Dobson (10).]

Während die Temperatur der Troposphäre hauptsächlich durch das konvektiv-adiabatische Gleichgewicht bedingt ist, ist für die Temperatur der Stratosphäre fast ausschließlich das Strahlungsgleichgewicht maßgebend.

§ 1. Gleichgewichtstemperatur eines kleinen Körpers von bestimmten Absorptionsverhältnissen in einem Strahlungsfelde

Die Temperatur, die ein Körper in einem bestimmten Strahlungsfelde annimmt, hängt nun ab von der spektralen Verteilung des Absorptionskoeffizienten dieses Körpers und zwar läßt sich zeigen [z. B. Fabry (4), Lindemann-Dobson (10)], daß diese Gleichgewichtstemperatur höher oder tiefer sein kann als die, welche ein schwarzer oder grauer Körper im selben Strahlungsfelde annimmt.

Betrachten wir beispielsweise einen kleinen, die Wärme unendlich gut leitenden Körper in Erdistanz von der Sonne, der nur unter Einwirkung der Sonnenstrahlen steht. (Die Sonne betrachten wir als schwarzen Körper von der Temperatur T_s.)

1. Nehmen wir zunächst an, dieser Körper sei schwarz. Dann ist die dem Körper zugestrahlte Energie gleich

$$\alpha \int_0^\infty P(\nu; T_s)\, d\nu,$$

wobei $P(\nu; T)$ die Plancksche Funktion $\frac{a\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ ist und α der Gesichtswinkel, unter dem die Sonne aus Erddistanz gesehen wird. Die ausgestrahlte Energie ist

$$4\pi \int_0^\infty P(\nu; T_0)\, d\nu,$$

wenn T_0 die gesuchte Temperatur des Körpers ist. Ein- und ausgestrahlte Energie müssen einander gleich sein. Zeichnet man (Fig. 1) die Größen $\alpha \cdot P(\nu; T_s)$ und $4\pi \cdot P(\nu; T_0)$ als Funktionen der Frequenz ν auf, so müssen also die von diesen beiden Kurven mit der X-Achse gebildeten Flächen im Gleichgewichtsfalle einander gleich sein. Übrigens kann man in

diesem Falle die Temperatur T_0 sofort angeben. Denn nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze ist

$$(1)\quad \int_0^\infty P(\nu; T)\, d\nu \sim T^4, \text{ also } 4\pi T_0^4 = a T_s^4 \text{ oder } T_0 = \sqrt[4]{\frac{a}{4\pi}} \cdot T_s.$$

2. Der Körper sei grau; d. h. sein Absorptionsvermögen ist zwar kleiner als das des schwarzen Körpers, aber es sei längs der ganzen Frequenzskala konstant. In diesem Falle wird die eingestrahlte Energie mit einem Faktor $k < 1$ zu multiplizieren sein; aber nach dem Kirchhoffschen Gesetze verkleinert sich die ausgestrahlte Energie ebenfalls im Ver-

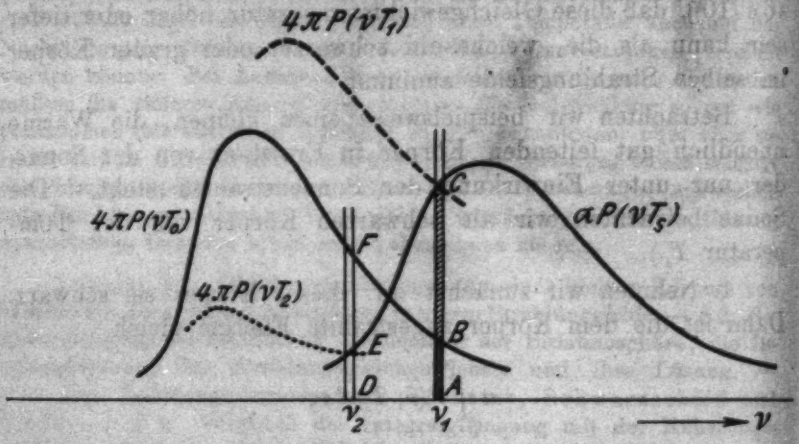


Fig. 1

hältnisse k. Wir können durch k kürzen und erhalten dieselbe Gleichgewichtstemperatur wie beim schwarzen Körper.

3. Der Körper besitze selektive Absorption im kurzwelligen Gebiet und sei bei allen anderen Frequenzen diatherman. Die selektive Absorption liege bei der Frequenz ν_1 (vgl. Fig. 1). Die Gleichgewichtsbedingung lautet in diesem Falle, da der Körper auch nur bei der Frequenz ν_1 emittieren kann

$$(2)\quad 4\pi \frac{\nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT_1}} - 1} = a \frac{\nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT_s}} - 1}.$$

Hätte der Körper die Temperatur T_0 wie im grauen Falle, so wäre die eingestrahlte Energie proportional dem schraffierten

Flächenstreifen AC (vgl. Fig. 1), die ausgestrahlte Energie aber nur proportional dem Streifen AB, also kleiner als die eingestrahlte. Die Temperatur des Körpers muß also auf den höheren Wert T_1 steigen (gestrichelte Kurve), damit die Strahlungsbilanz wieder hergestellt wird.

4. Die selektive Absorption liege im langwelligen Gebiet bei der Frequenz ν_2 (vgl. Fig. 1). Die Verhältnisse liegen umgekehrt wie im Falle 3. Bei einer Temperatur T_0 würde der Körper Energie eingestrahlt bekommen, die dem Streifen DE entspricht, aber einen größeren Betrag DF ausstrahlen. Seine Temperatur müßte also auf den Wert T_2 sinken (punktierte Kurve), um ins Gleichgewicht zu kommen.

Nach diesen Gesichtspunkten haben Lindemann und Dobson (10) unter Zugrundelegung der in groben Zügen bekannten Absorptionsverhältnisse der für die höheren Atmosphärenschichten in Betracht kommenden Gase eine Temperaturabschätzung versucht, wobei neben der Sonne auch noch die Erdstrahlung (Gesichtswinkel der Erde $= 2\pi$) zu berücksichtigen ist. Die Temperatur der Erde wird mit 280° K angenommen und sie wird sowohl als schwarzer Strahler als auch mit der Albedo $^1/_2$ in Betracht gezogen. Lindemann und Dobson werden so auf eine Temperatur der höheren Atmosphärenschichten von 280° K geführt, während sie aus der Sichtbarkeit der Meteore auf eine Temperatur von 300° K schließen.

Nun wäre es schließlich denkbar, daß fester Stickstoff starke Absorption im Ultrarot besitzt und wir haben ja gesehen, daß ein Körper dann viel kälter wird als ein im Strahlungsfelde befindlicher schwarzer oder grauer Körper. Deshalb soll im folgenden allgemein untersucht werden, innerhalb welcher Grenzen die Temperatur überhaupt infolge der Absorptionsverhältnisse liegen kann.

Zu diesem Zwecke nehmen wir zunächst eine Substanz an, die nur an zwei Stellen des Spektrums selektiv absorbiert, und zwar soll die eine Linie ν_1 im Ultrarot liegen mit dem Absorptionskoeffizienten A, die andere Linie ν_2 im Ultraviolett mit dem Absorptionskoeffizienten B. Die Strahlungsquelle habe die Temperatur T_q und werde von der bestrahlten Substanz unter dem Gesichtswinkel Ω gesehen. Wir setzen ferner die Strahlungsquelle als grau voraus; sie möge das Absorptionsvermögen $\varkappa$

haben, wenn das eines schwarzen Körpers gleich 1 gesetzt wird. Setzen wir $\frac{\Omega}{4\pi} \varkappa = \alpha$ und bezeichnen die gesuchte Temperatur der selektiv absorbierenden Substanz mit T, so ist

$$(3) \qquad \frac{A \nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1} + \frac{B \nu_2^3}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1} = \frac{\alpha A \nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT_q}} - 1} + \frac{\alpha B \nu_2^3}{e^{\frac{h\nu_2}{kT_q}} - 1}$$

oder bei kleinem ν_1 und großem ν_2

$$(3a) \qquad \nu_1^3 A \frac{kT}{h\nu_1} + \nu_2^3 B e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} = \nu_1^3 \alpha A \frac{kT_q}{h\nu_1} + \nu_2^3 \alpha B e^{-\frac{h\nu_2}{kT_q}}.$$

1. Falls nur eine langwellige Absorptionslinie vorhanden ist ($B = 0$), erhalten wir die tiefste erreichbare Temperatur

$$(4) \qquad T = \frac{\Omega}{4\pi} \varkappa T_q.$$

2. Es sei bloß eine kurzwellige Absorptionslinie vorhanden ($A = 0$). Dann erhalten wir

$$e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} = e^{-\frac{h\nu_2}{kT} + \ln \alpha}.$$

Um die höchstmögliche Temperatur zu erhalten, lassen wir ν_2 gegen ∞ gehen. Dann ist $\ln \alpha$ gegen den ersten Posten im Exponenten der rechten Seite zu vernachlässigen und wir erhalten $T = T_q$. Es ist also unter allen Umständen

$$(5) \qquad T_q > T > \frac{\Omega}{4\pi} \varkappa T_q.$$

Für den Spezialfall $\Omega = 2\pi$; $\varkappa = 1$ findet sich dieses Resultat auch bei Milne (11).

3. Außer der kurzwelligen Linie sei eine wenn auch schwache Linie im langwelligen Gebiete vorhanden. Dann werden in Gleichung (3a) die Exponentialglieder trotz des Faktors ν_2^3 klein gegen die beiden anderen Glieder und es stellt sich auch bei starker kurzwelliger Absorption eine tiefe Temperatur ein.

Dieses Ergebnis soll davor warnen, bei einer Substanz mit starker Ultraviolettabsorption noch vorhandene, aber viel schwächere Ultrarotbanden zu vernachlässigen; man erhält sonst viel zu hohe Temperaturen. Diese Verhältnisse liegen z. B. beim Ozon vor, welches nach den neueren Anschauungen in der oberen Atmosphäre eine große Rolle spielt. [Fabry (5),

ferner Diskussion in P. R. S. (2) in der eine Erklärung der bisher nicht vollständig aufgeklärten starken Nachtionisierung durch Ozonzerfall angeregt wird.]

Betrachten wir nun einen Körper mit selektiver Absorption bei der Frequenz ν unter dem gemeinsamen Einflusse von Erd- und Sonnenstrahlung. Wenn wir die Albedo der Erde mit ω ($= 0{,}37$) bezeichnen und den Gesichtswinkel der Sonne mit α ($= 6{,}73 \cdot 10^{-5}$), die effektive Sonnentemperatur mit T_s ($\doteq 5730^\circ K$) und die Erdtemperatur mit T_e ($\doteq 280^\circ K$), so haben wir

$$\frac{4\pi}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{2\pi(1-\omega)}{e^{\frac{h\nu}{kT_e}} - 1} + \frac{\alpha}{e^{\frac{h\nu}{kT_s}} - 1}. \tag{2a}$$

Bei kleinem ν:

$$4\pi T = 2\pi(1-\omega)T_e + \alpha T_s$$

ist wegen der Kleinheit von α der Beitrag der Sonne zu vernachlässigen und wir erhalten

$$T = \frac{1-\omega}{2} T_e = 88^\circ K. \tag{6}$$

§ 2. Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Erdatmosphäre, die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und ihre Lösung

Also selbst unter den für die Vegardsche Hypothese günstigsten Voraussetzungen gelangen wir auf Grund unserer bisherigen Überlegungen unmöglich zur Temperatur des festen Stickstoffes. In seiner Kritik der Vegardschen Hypothese führt nun Atkinson (1), indem er Betrachtungen von Poynting (13) und Humphreys (7) ausbaut, eine rohe Überlegung aus, die auf noch tiefere Temperaturen führt, als nach den bisherigen Gedankengängen möglich wären. Wir haben nämlich bisher nicht berücksichtigt, daß die tieferen Schichten der Atmosphäre, die die Erdstrahlung absorbieren, eine tiefere Temperatur haben als die Erde selbst, und daß unter Umständen für die Temperatur der oberen Atmosphärenschichten die Temperatur der tieferliegenden ausschlaggebend ist. Atkinsons Überlegung ist folgende:

Denken wir uns die Atmosphäre in Schichten von solcher Dicke eingeteilt, daß wir jede dieser Schichten für die (im Ultraroten liegende) Wellenlänge der selektiven Absorption als

undurchlässig betrachten können. Die oberste Schicht habe die durchschnittliche Temperatur T_1, die zweite Schicht die Temperatur T_2 usw., die n-te Schicht die Temperatur T_n. Legen wir das Rayleigh-Jeanssche Gesetz zugrunde, so haben wir als Bilanz der ein- und ausgestrahlten Energie der einzelnen Schichten:

$$4\pi T_1 = 2\pi T_2 \text{ oder } \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots T_2 = 2T_1$$
$$4\pi T_2 = 2\pi(T_1 + T_3) \text{ oder } T_1 + T_3 = 2T_2 = 4T_1 \text{ oder } T_3 = 3T_1$$
$$\text{ebenso } T_2 + T_4 = 2T_3 \ldots\ldots\ldots\ldots T_4 = 4T_1$$
$$\text{usw. bis } \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots T_n = nT_1$$

Es ist klar, daß man auf diese Weise zu sehr tiefen Temperaturen der höheren Atmosphärenschichten kommt, wenn man nur die Atmosphäre in eine genügend große Zahl solcher

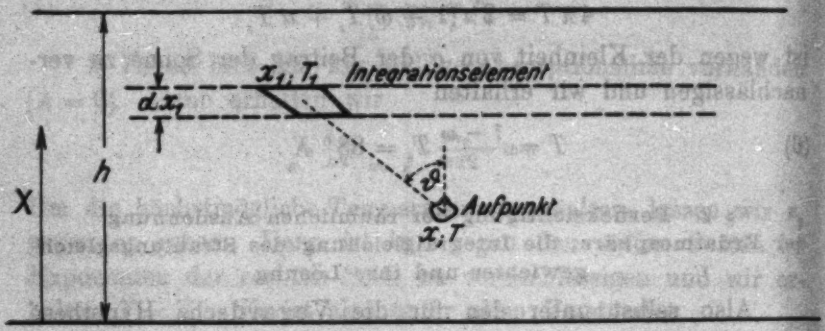


Fig. 2

undurchlässiger Schichten einteilen kann. Es liegt nun nahe, diesen rohen Gedankengang von Atkinson unter Berücksichtigung des kontinuierlichen Überganges auf exaktere Weise zu formulieren, was im folgenden geschehen soll, wobei wir aber die Beschränkung auf das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz fallen lassen wollen, wodurch neben dem allgemeineren Planckschen Gesetz u. a. auch der Fall einer grauen Atmosphäre der Rechnung zugänglich wird.

Setzen wir zunächst der Anschaulichkeit halber eine homogene Atmosphäre voraus (Fig. 2). Ihre Gesamthöhe sei h; die Höhe des betrachteten Aufpunktes bezeichnen wir mit x und die in dieser Höhe herrschende Temperatur mit T. Höhe und Temperatur eines Integrationselementes sei x_1 und T_1; ϑ sei der Winkel $< 90°$ zwischen der Lotrechten und der

Verbindungslinie Aufpunkt-Integrationselement. Der Absorptionskoeffizient sei α, das soll heißen, das Verhältnis der aus einer Schicht von der Dicke d austretenden Intensität zu der einfallenden Intensität ist $\frac{J}{J_0} = e^{-\alpha d}$, wenn ein Parallelstrahlbündel die Schicht normal durchsetzt. Die Strahlung der atmosphärischen Substanz in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur sei gegeben durch die Funktion $\mathfrak{S}(T)$, welche vermöge der (gesuchten) Abhängigkeit der Temperatur von der Höhe x übergeht in eine Funktion $S(x)$ der Höhe selbst. Dann ist die vom Volumelement des Aufpunktes ausgestrahlte Energie proportional $4\pi S(x)$; während wir die eingestrahlte Energie (abgesehen vom gleichen Proportionalitätsfaktor) erhalten, wenn wir die vom Integrationselement dem Aufpunkt zugestrahlte Energie

$$\alpha \frac{dx_1}{\cos\vartheta} S(x_1)\, e^{-\frac{\alpha|x-x_1|}{\cos\vartheta}}\, d\varphi \sin\vartheta\, d\vartheta$$

(φ sei das von irgendeiner Vertikalebene aus gezählte Azimut) über die ganze Atmosphäre integrieren, also bezüglich φ von 0 bis 2π; ϑ von 0 bis $\pi/2$; x von 0 bis h. Zu dieser von der Atmosphäre allein herrührenden Einstrahlung kommt noch die von der Erde (unter Berücksichtigung ihres Emissionsvermögens) in dem in Betracht kommenden Spektralbereich zugestrahlte Energie $\Sigma(T_0)$, deren Absorption in der Atmosphäre ebenfalls noch zu berücksichtigen ist. Wir erhalten so die Bilanz:

$$(7)\quad \begin{cases} 4\pi S(x) = \displaystyle\int_0^h \alpha\, dx_1\, S(x_1) \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\cos\vartheta}\, e^{-\frac{\alpha|x-x_1|}{\cos\vartheta}} \cdot 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \\ \qquad\qquad + \Sigma(T_0) \displaystyle\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\alpha x}{\cos\vartheta}}\, 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta . \end{cases}$$

Wir kürzen durch 4π und führen die neue Variable $z = \alpha x$ (also auch $z_1 = \alpha x_1$) ein und bezeichnen die beiden auftretenden bestimmten Integrale mit K und K_1:

$$(8)\quad K(z) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\cos\vartheta}\, e^{-\frac{z}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t}\, dt = -Ei(-z),$$

wobei

$$Ei(z) = \int_{\infty}^{z} \frac{e^{-n}}{n}\, dn, \quad \text{(Jahnke-Emde-Tabellen)}$$

$$(9) \qquad K_1(z) = \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{z}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^2}\, dt.$$

Wir haben dann, wenn auch S als Funktion der neuen Variablen z ausgedrückt wird und wir noch $\alpha h = M$ setzen

$$(10) \qquad S(z) = \frac{1}{2}\int_0^M K(|z - z_1|)\, S(z_1)\, dz_1 + \frac{1}{2}\Sigma(T_e)\, K_1(z).$$

Die oben gemachte Beschränkung auf homogene Atmosphäre können wir fallen lassen, so daß α mit der Höhe x beliebig variieren kann. Die Größe z hat in diesem Falle die Bedeutung: $z = \int_0^x \alpha(x)\, dx$; während $M = \int_0^h \alpha(x)\, dx$ wird. Ableitung und Resultat werden im übrigen dadurch nicht verändert.

Wir haben damit die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes in der Schwarzschildschen Form auf einem kurzen direkten Wege abgeleitet, während ihre bisherige Ableitung [Jackson (8), King (9), Schwarzschild (17), Milne (11), (12)] auf dem verhältnismäßig komplizierten Umwege über die Differentialgleichungen des Strahlungsproblemes, auf welche wir noch zurückkommen werden, erfolgte.

Tabellen für K und K_1 finden sich als H_1 und H_2 auch bei Gold (6).

Die Schwarzschildsche Integralgleichung ist eine lineare inhomogene Integralgleichung zweiter Art mit symmetrischem Kern. Wir wollen sie durch die Neumannsche Reihe[1]) auswerten. Man erhält dann als Lösung:

$$(11) \qquad S(z) = \frac{1}{2}\Sigma(T_e) \cdot \left[K_1(z) + \frac{L_1(z)}{2} + \frac{L_2(z)}{4} + \dots\right],$$

---

1) Vgl. z. B. E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 2. Aufl., S. 140.

wobei

$$(12)\quad \begin{cases} L_1(z) = \int_0^M K(|z-y|)\, K_1(y)\, dy \\ L_2(z) = \int_0^M K(|z-y|)\, L_1(y)\, dy \\ L_3(z) = \int_0^M K(|z-y|)\, L_2(y)\, dy \text{ usw.}^1) \end{cases}$$

Man erhält also die Lösung S als Funktion von z; zu jedem S hat man vermöge der zugrunde gelegten Strahlungsgleichung das zugehörige T, ebenso hat man zu jedem z vermöge der Beziehung $z = \int_0^x \alpha\, dx$ die zugehörige Höhe x, so daß also die Temperatur als Funktion der Höhe gefunden ist. Die Gleichung gilt nur für $z < M$ (d. h. nur für Aufpunkte innerhalb der Atmosphäre).

§ 3. Die Näherungsmethode nach Schuster, Schwarzschild und Emden

Bevor wir die Auswertung an einem speziellen Beispiel durchführen, wollen wir die angenäherten Methoden besprechen, welche die Differentialgleichungen des Strahlungsgleichgewichtes benützen [Schuster (14), (15), Schwarzschild (16), Emden (3), Milne (11), (12)]. Wir wollen die Schwarzschildsche Behandlungsweise auf unseren Fall der Erdstrahlung übertragen.

Es sei S die nach einer Seite, also nach oben oder nach unten, gestrahlte Gesamtemission einer Schicht der atmosphärischen Substanz von der Temperatur T für schwarze Absorption (also etwa $S = T^4$ für graue; $S = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ für selektiv bei der Frequenz ν absorbierende Substanzen; den kon-

1) Daß die Reihe der Gleichung (11) für alle endlichen M absolut konvergiert folgt daraus, daß es eine majorante geometrische Reihe gibt, deren Quotient (wegen der monotonen Abnahme der Funktion K für positive Argumentwerte) höchstens $\frac{1}{2} \cdot \int_{-M/2}^{+M/2} K(|z|)\, dz = \int_0^{M/2} K(z)\, dz = 1 - K_1\left(\frac{M}{2}\right)$ ist, wobei K_1 von 1 bis 0 abnimmt, wenn $M/2$ von 0 bis ∞ läuft.

stanten Faktor, der auch bei den später eingeführten Größen O, U und Σ ebenso wie bei S hinzukäme, unterdrücken wir gleich überall, da er sich wieder wegkürzt). Eine Schicht von der sehr kleinen Dicke dx strahlt dann sowohl nach oben wie nach unten den Betrag $S \cdot a \cdot dx$, wobei $a \cdot dx$ das Absorptionsvermögen der Schicht von der Dicke dx in dieser Höhe bedeute. a ist wohl zu unterscheiden von dem Absorptionskoeffizienten α, welcher nur von der Substanz und ihrer Dichte abhängt, während a auch von der Form des absorbierenden Körpers und der Strahlungsverteilung abhängt. Wir bezeichnen die an einer bestimmten Stelle nach dem oberen Halbraum strahlende Gesamtenergie mit O, die nach unten strahlende mit U. Gehen wir in der Atmosphäre nach oben oder nach unten, so setzt sich die Änderung der in den beiden Richtungen strahlenden Intensitäten zusammen aus der Absorption in der hinzukommenden Schicht und aus deren Emission. Wir haben daher

$$(13) \qquad \begin{cases} dO = a\,dx(S - O) \\ -dU = a\,dx(S - U) \end{cases}$$

oder

$$\frac{dO}{a\,dx} = S - O; \quad \frac{dU}{a\,dx} = U - S.$$

Führen wir $dy = a\,dx$ ein, also $y = \int_0^x a\,dx$, so haben wir

$$\frac{dO}{dy} = S - O; \quad \frac{dU}{dy} = U - S.$$

Soll jede Schicht ebensoviel ausstrahlen als empfangen, so muß

$$aO + aU = 2aS$$

sein oder

$$(14) \qquad O + U = 2S.$$

Dieser Bedingung entsprechend setzen wir an

$$O = S - \gamma, \qquad U = S + \gamma$$

und erhalten durch Addition bzw. Subtraktion der beiden Differentialgleichungen

$$(15) \quad \frac{dS}{dy} = \gamma; \quad \frac{d\gamma}{dy} = 0, \text{ also } \gamma = \text{const.} \quad S = S_0 + \gamma y.$$

Haben wir es mit Erdstrahlung allein zu tun, so wird an der oberen Grenze der Atmosphäre, also für $y = A = \int_0^h a\,dx$

die nach unten gehende Intensität $U = 0$ und wir haben an dieser Grenze

$$(16)\quad \begin{cases} U = S + \gamma = S_0 + \gamma y + \gamma = S_0 + \gamma(1 + A) = 0; \\ S_0 = -\gamma(1 + A). \end{cases}$$

Für $y = 0$ dagegen kennen wir die von der Erde nach oben gehende Strahlung $\Sigma(T_e)$ [es ist einfach $\Sigma(T_e) = S(T_e) \cdot (1 - \omega)$, wobei ω die Albedo der Erde oder $(1 - \omega)$ ihr Absorptionsvermögen ist]. Die Beziehung $O = S - \gamma$ lautet für $y = 0$

$$\Sigma = S_0 - \gamma = -\gamma(2 + A),$$

also $\gamma = -\frac{\Sigma}{2 + A}$ und daher $S_0 = \Sigma \cdot \frac{1 + A}{2 + A}$, so daß

$$(17)\quad S = \Sigma \cdot \frac{1 + A - y}{2 + A}.$$

Schwarzschild (16) macht die Unterscheidung zwischen Absorptionsvermögen und Absorptionskoeffizienten überhaupt nicht, d. h. wir hätten nach ihm einfach $a = \alpha$ anzunehmen (d. h. y geht über in die oben mit z bezeichnete Größe). Genauer erörtern Schuster (14), Emden (3), Milne (11) diesen Unterschied und finden, daß, wenn die Strahlungsverteilung über einer Schicht vom Absorptionskoeffizienten α dieselbe wäre wie über der Oberfläche eines schwarzen Strahlers (d. h. gleichmäßig nach allen Richtungen des Halbraumes), die Beziehung $a = 2\alpha$ oder $y = 2z$ erfüllt sein müßte. Für eine andere Strahlungsverteilung wird das Verhältnis von a zu α ein anderes: Je größer der Anteil der die Schicht möglichst normal durchsetzenden Strahlen wird, desto mehr nähert sich a dem Werte $a = \alpha$, während beim Überwiegen stärker geneigter Strahlen $a > 2\alpha$ wird (Emden).

Die genannten Autoren nehmen einfach $a = 2\alpha$ an und rechtfertigen diese Annahme damit, daß über die Werte des Absorptionskoeffizienten der Erdatmosphäre so wenig bekannt ist, daß sich eine strenge Auswertung nicht lohnt. Das trifft allerdings zu, aber es wird trotzdem interessant sein, an einem speziellen Beispiel das Resultat der kurzen angenäherten Methode mit der strengen Lösung durch die Integralgleichung zu vergleichen, und zwar nehmen wir der Einfachheit halber eine Schicht von solcher Dicke h an, daß $M = \int_0^h a\,dz = 1$ wird,

also z das Intervall 0 bis 1 durchläuft. Dann ergibt die Schwarzschildsche Annahme $a = \alpha$:

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{2 - \varkappa}{3}, \tag{18}$$

während die Schuster-Emden-Milnesche Annahme $a = 2\alpha$

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{3 - 2\varkappa}{4} \tag{19}$$

ergibt.

§ 4. Vergleich der Integralgleichung mit der Näherungsmethode. Diskussion für die Fälle der tiefsten möglichen Temperatur

Zum Vergleiche mit der strengen Lösung wenden wir uns nun der Auswertung der Integralgleichung für die obere Grenze $M = 1$ durch die Neumannsche Reihe zu. [Tabellen für K und K_1 hierzu bei Gold.(6)] Die auftretenden bestimmten Integrale wollen wir nach der Simpsonschen Regel auswerten. Nun besitzt aber der Kern $K(|z - y|)$ an der Stelle $y = z$ eine Singularität. Wir helfen uns nun dadurch, daß wir in dem an der Unendlichkeitsstelle des Kernes liegenden Intervall die Kernfunktion durch eine Parabel ersetzen, welche mit der X-Achse eine Fläche von derselben Größe abschließt, wie der Wert des uneigentlichen Integrals über die Kernfunktion in diesem Intervall beträgt. Daß diese Näherung brauchbar ist, erkennt man durch Vergleich des aus dieser Annahme berechneten Wertes für $L_1(0)$ mit dem durch partielle Integration zu findenden Ergebnis

$$L_1(0) = \int_0^M K K_1 \, dy = \frac{1 - K_1^2(M)}{2},$$

wobei sich eine Abweichung unter 1 Proz. ergibt. (Genaueres über die Rechnung in der Wiener Dissertation.) Man erhält so schließlich für S/Σ nach den verschiedenen Methoden folgende Werte

Für $\varkappa =$		0	0,5	1	
aus der Integralgleichung		0,76	0,52	0,25	
aus der Näherungsmethode	für $a = 2\alpha$	0,75	0,50	0,25	nach Gleichung (19)
	für $a = \alpha$	0,667	0,50	0,333	nach Gleichung (18)

Wie man sieht, stellt die Schuster-Emden-Milnesche Annahme $a = 2\alpha$ eine sehr gute Näherung dar. Wenn wir in unserer Gleichung (17), wie eben gerechtfertigt wurde, $a = 2\alpha$ setzen, so erhalten wir

$$y = \int_0^\infty a\,dx = 2\int_0^\infty \alpha\,dx = 2z,$$

$$A = \int_0^h a\,dx = 2\int_0^h \alpha\,dx = 2M$$

und die Beziehung (17) lautet:

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{1 + 2M - 2z}{2 + 2M} \quad \text{für } 0 < z < M. \tag{20}$$

Die tiefste Temperatur herrscht an der äußeren Grenze $z = M$. Dort erhalten wir

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{1}{2 + 2M}. \tag{21}$$

Wir wollen uns nun fragen, wie groß die optische Mächtigkeit der Atmosphäre a) bei grauer Absorption, b) bei selektiver ultraroter Absorption sein müßte, um bei Nacht in den höchsten Schichten bei Abwesenheit von Konvektion, Wärmeleitung und Diffusion (nur unter dieser Voraussetzung gelten ja unsere Überlegungen) eine Temperatur von $T_N = 35°\,K$ zu bewirken, die für die Existenz des festen Stickstoffes notwendig wäre. Wir wollen dabei die wahre Erdtemperatur mit $T_e = 280°\,K$ und die Erdalbedo nach Abbot und Fowle mit $\omega = 0{,}37$ annehmen. Wir erhalten:

a) Für graue Absorption

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{T_N^4}{T_e^4(1-\omega)} = 1{,}53 \cdot 10^{-4} = \frac{1}{2 + 2M} \quad M = 3300,$$

d. h. die Atmosphäre müßte in diesem Falle für die tieftemperierte Erdstrahlung so gut wie vollkommen undurchlässig sein. (Sie dürfte nur einen Bruchteil der Strahlung von der Größenordnung $\frac{1}{e^{3300}} = 10^{-1430}$ durchlassen.)

b) Für selektive ultrarote Absorption

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{T_N}{T_e(1-\omega)} = 0{,}079 = \frac{1}{2 + 2M} \quad M = 5{,}3.$$

Eine solche Schicht würde $100 \cdot (1 - e^{-5{,}3}) = 99{,}5$ Proz. der Intensität eines senkrecht durchfallenden Strahlenbündels absorbieren.

Um eine Anschauung von diesen Größenordnungen zu bekommen, sei erwähnt, daß Luft von Atmosphärendruck für eine Wellenlänge $\lambda = 186\ \mathrm{m}\mu$ einen Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \ln 10 \cdot 0{,}00194 = 0{,}00447\ \mathrm{cm}^{-1}$$

hat. (Vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen.)

Hätte der Absorptionskoeffizient irgendeines Gases selektive Absorption *bloß* im Ultrarot und hätte der Absorptionskoeffizient dort dieselbe Größe wie hier für Luft angegeben, so würde also bereits bei einer Schichthöhe von

$$\frac{M}{\alpha} = \frac{5{,}3}{0{,}00447}\ \mathrm{cm} = \sim 12\ \mathrm{m}$$

unter Atmosphärendruck bei Abwesenheit von Konvektion und Leitung an ihrer oberen Grenze die Temperatur des festen Stickstoffes herrschen. Damit wäre die Atkinsonsche Betrachtung genauer beantwortet.

Man sieht also, daß in beiden Fällen (graue bzw. selektiv ultrarote Absorption) ganz extreme, sicher nicht zutreffende Annahmen gemacht werden müßten, um die Vegardsche Nordlichthypothese möglich zu machen.

§ 5. Mitberücksichtigung der Sonnenstrahlung nach Milne. Verallgemeinerung und numerisches Beispiel

Der Einfluß der Sonnenbestrahlung, den wir nun besprechen wollen, wird ausführlich von Milne(11) behandelt. Während wir beim bisher behandelten Problem der Bestrahlung der Gasmasse durch eine weit ausgedehnte Ebene (Erde) zu dem Ergebnis kamen, daß die Temperatur mit wachsender Entfernung von der Strahlungsquelle abnimmt, kommt Milne u. a. für den Spezialfall einer Atmosphäre von unendlicher Mächtigkeit, die nur durch ein Parallelstrahlbündel (Sonne) von senkrechter Inzidenz bestrahlt wird, zu dem Ergebnisse, daß die Temperatur in den tieferen Schichten dieser Atmosphäre einen Grenzwert annimmt, welcher höher ist als die Temperatur ihrer sonnseitigen Begrenzung. Erst bei genügend schiefer Inzidenz geht die Temperaturverteilung in Isothermie und schließlich in Temperaturabnahme mit der Tiefe über.

Wir wollen nun noch die Milneschen Überlegungen auf den Fall endlicher Mächtigkeit verallgemeinern, wobei wir auch die sowohl von Emden(3) als auch von Milne(11) ge-

machte verallgemeinernde Annahme berücksichtigen wollen, daß der Absorptionskoeffizient der Atmosphäre für die kurzwellige Sonnenstrahlung ein anderer sei als der für die langwellige, tieftemperierte Eigenstrahlung der Atmosphäre. Im übrigen soll die Absorption sowohl für die kurzwellige als auch für die langwellige Absorption für sich als grau vorausgesetzt werden. Emden denkt dabei hauptsächlich an die Rolle des Wasserdampfes in der Atmosphäre, dem der Hauptanteil des Absorptionskoeffizienten zuzuschreiben wäre. Außerdem wollen wir die Milneschen Betrachtungen noch dadurch verallgemeinern, daß wir die Erdstrahlung mit berücksichtigen.

Der Absorptionskoeffizient für die tieftemperierte Strahlung sei $\varkappa$, der für die hochtemperierte $n\varkappa$. Die Verhältniszahl n, welche im allgemeinen ein sehr kleiner Bruch sein wird, werde als für die ganze Atmosphäre konstant angenommen, während $\varkappa$ mit der Höhe variieren kann.

Wir wollen uns an die Milnesche Bezeichnungsweise anschließen. Wir zählen die optische Dicke τ von der äußeren (sonnseitigen) Begrenzung der Atmosphäre: $\tau = \int_0^s \varkappa\, ds$ (wenn s die Entfernung vom Außenrand der Atmosphäre bedeutet). Ferner führen wir die Größe $M = \int_0^D \varkappa\, ds$ ein, wobei D die Gesamtdicke der Atmosphäre sei. α soll jetzt die Zenitdistanz der Sonne bezeichnen. πS sei die Solarkonstante. Ferner bezeichnen wir die von der atmosphärischen Substanz *allein* herrührende, in irgendeiner schräg aufwärts gehenden Richtung orientierte Strahlungsintensität, bezogen auf dieselbe Flächeneinheit wie die Solarkonstante, mit I. Analog eine von der atmosphärischen Substanz allein herrührende, irgendwie schräg abwärts gerichtete Strahlungsintensität mit I'.

I ist eine Funktion des Winkels Θ, den die Strahlrichtung mit der aufwärts gerichteten Lotrechten einschließt; ebenso I' eine Funktion des Winkels Ψ, den die Strahlrichtung mit der abwärts gerichteten Lotrechten einschließt.

$$0 \leqslant \Theta \leqslant \frac{\pi}{2} \qquad 0 \leqslant \Psi \leqslant \frac{\pi}{2}.$$

Außerdem sind I und I' natürlich Funktionen von τ.

Wir können nun die Schwarzschildschen Überlegungen zur Aufstellung der Differentialgleichungen des Strahlungsproblems für die Gesamtintensitäten, die weiter oben ausführlich dargelegt wurden, hier in mehr ins Einzelne gehender Form für die Intensitäten einer bestimmten Strahlungsrichtung machen. Es sei T die in der Höhe τ herrschende Temperatur. Bezeichnen wir mit $B(\tau)$ die Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers von dieser Temperatur T, so ist die Änderung der in einer Richtung Ψ gestrahlten Intensität I' beim Durchlaufen einer Schicht von der Dicke $d\tau$

$$dI' = B\frac{d\tau}{\cos\Psi} - I'\frac{d\tau}{\cos\Psi}$$

oder

$$\cos\Psi\frac{dI'}{d\tau} = B - I', \tag{22}$$

analog findet man

$$\cos\Theta\frac{dI}{d\tau} = I - B. \tag{23}$$

Diese Differentialgleichungen unterscheiden sich von den Schwarzschildschen [Gl. (13)] dadurch, daß sie sich nicht auf Gesamtintensität und Absorptionsvermögen, sondern auf gerichtete Einzelintensität und Absorptionskoeffizienten beziehen. (Aus diesen Differentialgleichungen zusammen mit der Strahlungsbilanz des betrachteten speziellen Problems leitet Milne die zugehörige Integralgleichung dieses Problemes ab. Ebenso erfolgte die erstmalige Ableitung einer Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes durch Jackson(8) und die Ableitungen durch alle folgenden Autoren auf dem Umwege über diese Differentialgleichungen.)

Die Strahlungsbilanz eines Volumelementes an der Stelle τ schreibt sich, wenn wir gleich durch $2\pi\varkappa$ durchkürzen:

$$\begin{cases} \int_0^{\pi/2} I\sin\Theta\,d\Theta + \int_0^{\pi/2} I'\sin\Psi\,d\Psi \\ \qquad + \Sigma(T)\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{M-\tau}{\cos\Psi}}\sin\Psi\,d\Psi + \frac{1}{2}Sne^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} = 2B. \end{cases} \tag{24}$$

Aus (22) und (23) folgt:

$$\frac{d}{d\tau}\left[\int_0^{\pi/2} I \sin\Theta\cos\Theta\, d\Theta - \int_0^{\pi/2} I' \sin\Psi\cos\Psi\, d\Psi\right]$$

$$= \int_0^{\pi/2} I \sin\Theta\, d\Theta + \int_0^{\pi/2} I' \sin\Psi\, d\Psi - 2B =$$

was wegen (24) weiter gleich ist

$$= \frac{1}{2} S n\, e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} - \Sigma(T_e)\cdot K_1(M-\tau).$$

Wenn wir noch die Funktion $K_2(z)$ definieren durch

$$K_2(z) = \int_0^{\pi/2} \cos\vartheta\cdot\sin\vartheta\cdot e^{-\frac{z}{\cos\vartheta}}\, d\vartheta = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^3}\, dt,$$

was, wie man sieht, zur Folge hat:

$$\frac{dK_2(z)}{dz} = -K_1(z),$$

so erhalten wir durch Integration

$$(25)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^{\pi/2} I \sin\Theta\cos\Theta\, d\Theta - \int_0^{\pi/2} I' \sin\Psi\cos\Psi\, d\Psi \\ \displaystyle = \frac{1}{2} S\cos\alpha\cdot e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} - \Sigma(T_e)\cdot K_2(M-\tau) + \frac{1}{2}F, \end{cases}$$

wenn wir die Integrationskonstante mit $F/2$ bezeichnen. Sie hat eine sehr einfache physikalische Bedeutung; sie ist der resultierende, nach aufwärts positiv gezählte Energiestrom, der ja in jeder Höhe derselbe sein muß, da im stationären Fall nirgends Energie entstehen oder verschwinden kann. Unsere Gleichung (25) unterscheidet sich u. a. von der bei Milne mit (19) bezeichneten Gleichung (abgesehen von dem neu hinzutretenden, von der Erde herrührenden Glied mit K_2) dadurch, daß bei Milne die Integrationskonstante F weggelassen ist, was bedeutet, daß der resultierende Flux verschwindet, was wieder im Milneschen Fall (Sonnenstrahlung allein) eine unendlich mächtige Atmosphäre bedeutet, auf welche die Gültigkeit der Milneschen Ergebnisse beschränkt ist. Wir wollen uns diese Beschränkung hier nicht auferlegen.

Wir wollen nun die Schuster-Emdensche Näherungsannahme machen, daß I unabhängig von Θ bzw. I' unabhängig

von Ψ sei. Dann erhalten wir durch Integration über die zugehörigen Halbraumwinkel:

$$\frac{1}{2}\frac{dI}{d\tau} = I - B, \tag{22a}$$

$$\frac{1}{2}\frac{dI'}{d\tau} = B - I'. \tag{23a}$$

Man sieht, daß dies wieder auf die Schwarzschildsche Differentialgleichung mit der schon weiter oben benützten Beziehung $a = 2\alpha$ bzw. hier $a = 2\varkappa$ hinausläuft; letztere ist eben eine Folge der Annahme der Richtungsunabhängigkeit von I und I'.

Unter dieser Voraussetzung schreiben sich ferner (24) und (25) (letztere mit 2 durchmultipliziert):

$$I + I' + \Sigma(T_e) K_1(M-\tau) + \frac{1}{2} S n e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} = 2B \tag{24a}$$

$$I - I' + 2\Sigma(T_e) K_2(M-\tau) - S\cos\alpha \cdot e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} = F. \tag{25a}$$

Ferner haben wir an der oberen bzw. unteren Grenze der Atmosphäre für die von der Atmosphäre selbst herrührende Strahlung die Grenzbedingungen

$$I'(0) = 0 \tag{26}$$

$$I(M) = 0. \tag{27}$$

Es sind also I, I' und B Funktionen von τ. Uns interessiert die Abhängigkeit der Größe B von τ. (Sie entspricht der früher von uns mit S bezeichneten Größe, während sich das hier nach Milne eingeführte S auf die Sonne bezieht.) Die Funktion K_2 ist übrigens auch in der Arbeit von Gold (6) unter der Bezeichnung H_3 tabuliert. Die Ausrechnung ergibt:

$$\begin{cases} B = F\cdot\left(\tau + \frac{1}{2}\right) \\ \quad - S\left[e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}}\left(\frac{\cos^2\alpha}{n} - \frac{n}{4}\right) - \left(\frac{\cos^2\alpha}{n} + \frac{\cos\alpha}{2}\right)\right] \\ \quad - \Sigma(T_e)\left[2K_3(M-\tau) - 2K_3(M) - \frac{1}{2}K_1(M-\tau) + K_2(M)\right] \end{cases} \tag{28}$$

$$\begin{cases} F = \frac{1}{M+1}\left\{S\left[e^{-\frac{Mn}{\cos\alpha}}\left(\frac{\cos^2\alpha}{n} - \frac{\cos\alpha}{2}\right) - \left(\frac{\cos^2\alpha}{n} + \frac{\cos\alpha}{2}\right)\right]\right. \\ \qquad \left. + \Sigma(T_e)\left[\frac{7}{6} - 2K_3(M) + K_2(M)\right]\right\}. \end{cases} \tag{29}$$

Die dabei auftretenden Funktionen

$$K_n(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-zt}}{t^n+1}\,dt$$

haben die Eigenschaft

$$\frac{dK_n(z)}{dz} = -K_{n-1}(z),$$

ferner ist $K_n(0) = \frac{1}{n}$.

Wie man sieht, wird für $M = 0$ der resultierende Energiestrom F

(30) $$F = -S + \Sigma(T_\odot),$$

wie es sein muß. Er verschwindet hingegen für $M = \infty$ (Milnescher Fall). In dem von Milne behandelten Spezialfall, der ja die Sonnenstrahlung allein behandelt ($\Sigma(T_\odot) = 0$), erhalten wir also:

(31) $$B = S\left[\frac{\cos^3\alpha}{n} + \frac{\cos\alpha}{2} - e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}}\left(\frac{\cos^3\alpha}{n} - \frac{n}{4}\right)\right].$$

Man sieht, daß dann

für $\cos\alpha > \frac{n}{2}$ die Temperatur mit der Tiefe zunimmt,

für $\cos\alpha = \frac{n}{2}$ Isothermie herrscht,

für $\cos\alpha < \frac{n}{2}$ die Temperatur mit der Tiefe abnimmt.

Zur Herleitung dieses Resultats ist noch folgendes zu bemerken:

Wir haben die Schustersche Näherungsannahme der Richtungsunabhängigkeit der Intensitäten bloß für die Eigenstrahlung der Atmosphäre benützt, die Erdstrahlung hingegen exakt in Rechnung gezogen. Lassen wir diese Rücksicht fallen und betrachten auch die von der Erde herrührende Strahlung überall als richtungsunabhängig, so erhalten wir eine weitere Vereinfachung unseres Resultats. Die von der Sonnenstrahlung herrührenden Terme unserer Rechnung werden durch diese Annahme nicht weiter tangiert und wir können einfach so zum Ziele kommen, daß wir statt der Grenzbedingung (27) (aufwärts gerichtete Eigenstrahlung an der unteren Begrenzung gleich Null) eine modifizierte Grenzbedingung mit einer fingierten,

nach oben gerichteten Eigenstrahlung, welche äquivalent der Erdstrahlung ist, einführen und dafür die Terme mit $\Sigma(T_e)$ in unseren bisherigen Ableitungen streichen. Die modifizierte Grenzbedingung lautet:

(27a) $$I(M) = \Sigma(T_e).$$

(Dafür sind, wie gesagt, die Terme, in denen bisher das $\Sigma(T_e)$ vorkam, wegzulassen.) Man erhält dann

(29a) $$\begin{cases} F = \dfrac{1}{M+1} \\ \quad \cdot \left\{ \Sigma(T_e) + S\left[e^{-\frac{Mn}{\cos\alpha}} \left(\dfrac{\cos^2\alpha}{n} - \dfrac{\cos\alpha}{2} \right) - \left(\dfrac{\cos^2\alpha}{n} + \dfrac{\cos\alpha}{2} \right) \right] \right\} \end{cases}$$

(28a) $$\begin{cases} B = F \cdot \left(\tau + \dfrac{1}{2} \right) \\ \quad + S\left[\left(\dfrac{\cos^2\alpha}{n} + \dfrac{\cos\alpha}{2} \right) - e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} \left(\dfrac{\cos^2\alpha}{n} - \dfrac{n}{4} \right) \right], \end{cases}$$

das vereinfachte Ergebnis. Zur Probe werde der Fall $S = 0$ (Nacht) angenommen; dann ergibt (28a) und (29a)

(32) $$\frac{B}{\Sigma(T_e)} = \frac{\tau + \frac{1}{2}}{1 + M}.$$

Erinnern wir uns daran, daß wir bei unserer früheren Ableitung die optische Masse von unten nach oben zählten; also unser damaliges z steht mit unserem jetzigen τ in der Beziehung $\tau = M - z$; dann erhalten wir

(32a) $$\frac{B}{\Sigma} = \frac{\frac{1}{2} + M - z}{1 + M} = \frac{1 + 2M - 2z}{2 + 2M},$$

also genau die früher erhaltene Beziehung (20), welche wir durch die Integralgleichung an einem speziellen Beispiel ($M = 1$) nachgeprüft haben.

Wir führen noch statt der Solarkonstanten πS die effektive Sonnentemperatur T_s ein, zwischen welchen Werten die Beziehung besteht

(33) $$\pi S = a T_s^4 \Omega,$$

wobei

(34) $$a = \frac{\sigma}{\pi},$$

wenn σ die Stefansche Konstante ist und Ω der räumliche Gesichtswinkel, unter dem die Sonne von der Erde gesehen wird.

$$\Omega = 6{,}78 \cdot 10^{-5}.$$

Dividieren wir unsere Gleichungen (28a), (29a) noch durch die Strahlungskonstante a durch, so erhalten wir, wenn wir das Absorptionsvermögen der Erde mit ε und die wahre Erdtemperatur mit T_e bezeichnen:

$$(29b)\quad \begin{cases} F = \dfrac{1}{M+1} \\ \cdot \left\{ \varepsilon T_e^4 - \dfrac{\Omega}{\pi} T_e^4 \left[\dfrac{\cos^2\alpha}{n} + \dfrac{\cos\alpha}{2} - e^{-\frac{Mn}{\cos\alpha}} \left(\dfrac{\cos^2\alpha}{n} - \dfrac{\cos\alpha}{2} \right) \right] \right\} \end{cases}$$

$$(28b)\quad \begin{cases} T_{(\tau)}^4 = F \cdot \left(\tau + \dfrac{1}{2} \right) \\ + \dfrac{\Omega}{\pi} T_e^4 \left[\dfrac{\cos^2\alpha}{n} + \dfrac{\cos\alpha}{2} - e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} \left(\dfrac{\cos^2\alpha}{2} - \dfrac{n}{4} \right) \right]. \end{cases}$$

Daß bei ausgesucht extremen Annahmen (starke selektive Ultrarotabsorption, Nacht) die Temperatur des festen Stickstoffes erreicht werden könnte, haben wir bereits gesehen. Wir wollen nun noch zum Abschluß ein numerisches Beispiel geben, welches für Polargegenden bei Tag der Größenordnung nach den Verhältnissen ungefähr entsprechen dürfte.

$T_e = 270$, $\varepsilon = 0{,}5$ } Polargbiet, Schnee,

$T_s = 5730$

$M = 2{,}3$, $n = 0{,}435$ } entspricht der Emdenschen Annahme, daß die Atmosphäre 90 Proz. der Erdstrahlung und 10 Proz. der Sonnenstrahlung absorbiert,

$\cos\alpha = 0{,}1735$ entspricht einem Sonnenstande von 10^0 über dem Horizont,

$\Omega = 6{,}73 \cdot 10^{-5}$.

Um die Stelle des Temperaturminimums zu finden, haben wir den Differentialquotienten

$$\frac{d\,T^4}{d\,\tau} = F + \frac{\Omega}{\pi} T_e^4 \left(\cos\alpha - \frac{n^2}{4\cos\alpha} \right) e^{-\frac{\tau n}{\cos\alpha}} = 0$$

gleich Null zu setzen.

Wir finden

$$(35)\quad \begin{cases} F = 1{,}4 \cdot 10^8, \\ e^{-\frac{n\tau_{\min}}{\cos\alpha}} = 0{,}0594 \qquad \tau_{\min} = 1{,}12, \\ T^4 = 23{,}3 \cdot 10^8 \\ T = 2{,}2 \cdot 10^2 = 220^0\ K. \end{cases}$$

Wir erhalten also $T = 220^0\ K$ als niedrigste Temperatur unter diesen Verhältnissen. Bei all diesen Überlegungen war nicht in Betracht gezogen, daß das Reflexionsvermögen der Atmosphäre (Albedo), das zum großen Teile in tieferen Wolkenschichten liegen kann, zu einer Rückstrahlung der hochtemperierten Sonnenstrahlen Anlaß gibt; es sollte hier nur ein Rechenbeispiel mit vereinfachten Annahmen gegeben werden. Diese Rückstrahlung würde die berechnete Temperatur noch weiter erhöhen. Mit halbwegs plausibeln Annahmen, die den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, gelangt man also bei weitem nicht zur Temperatur des festen Stickstoffes.

Hrn. Professor Thirring danke ich bestens für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität, April 1927.

Literatur

1) R. d'E. Atkinson, Proc. Roy. Soc. 106. S. 429—440. 1924.
2) Discussion on the upper Atmosphere, Proc. Roy. Soc., Mai 1926.
3) R. Emden, Ber. d. bayr. A. d. W. S. 55. 1913.
4) Ch. Fabry, Astrophys. Journ. 45. S. 269. 1917.
5) Ch. Fabry, Proc. Roy. Soc. 39. S. 1. 1926.
6) E. Gold, Proc. Roy. Soc. 82. S. 43. 1909.
7) W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. 29. S. 14. 1909.
8) Jackson, Bull. Am. Soc. Math. 16. S. 473. 1900.
9) L. V. King, Phil. Trans. A 212. S. 375. 1913.
10) F. A. Lindemann, G. M. B. Dobson, Proc. Roy. Soc. 102. S. 411—436. 1922.
11) E. A. Milne, Phil. Mag. 44. S. 872. 1922.
12) E. A. Milne, Monthly Notices of the Roy. Astr. Soc. 81. S. 361. 1922.
13) J. H. Poynting, Phil. Mag. 14. S. 749. 1907.
14) A. Schuster, Phil. Mag. 5. S. 243. 1903.
15) A. Schuster, Astroph. Journ. 21. S. 1. 1905.
16) K. Schwarzschild, Gött. Nachr. 1906, S. 41.
17) K. Schwarzschild, Berl. Ber. S. 1183. 1914.
18) L. Vegard, Marx' Handb. d. Radiol. 6. S. 505.

(Eingegangen 27. April 1927.)

4. *Das Hitzdrahtmanometer; von Martin Knudsen*

Bei einer früheren Gelegenheit[1]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß man in dem Hitzdrahtmanometer einen vorzüglichen Apparat besitzt zur Messung von Gasdruck von der Größenordnung $^1/_{10}$ mm Quecksilberdruck. Da dieses Manometer in Wirklichkeit empfindlicher ist als alle anderen, die man zur Messung kleiner Druckänderungen im Druckgebiet 10 bis $^1/_{100}$ mm Quecksilberdruck verwendet, werde ich hier eine kurze Beschreibung seiner Herstellung und Anwendung geben.

Die Enden eines Stück Wollastondrahtes von 3—4 cm Länge und 2—3 Mikron Platindicke werden mittels Silberlötung an 0,2 mm dicke und 2 cm lange Platindrähte befestigt. Die Platindrähte und die Lötstellen taucht man in eine Lösung von Schellack in Alkohol, wonach das Silber in verdünnter Salpetersäure von dem Wollastonfaden weggeätzt wird. Nachdem man den Lack durch Eintauchen in Alkohol entfernt und den Draht in Schwefelsäure und destilliertem Wasser gereinigt hat, wird der Draht in ein kleines, spulenförmiges Glasrohr gesetzt, in dessen Enden die Platindrähte eingeschmolzen werden. Bei diesem Einschmelzen muß man dafür sorgen, daß der Wollastonfaden nicht gespannt wird. Hält man das Rohr horizontal, muß der Wollastonfaden in einem Bogen hängen, dessen unterer Teil etwa 2 mm niedriger ist als die Lötstellen. An die Platindrähte lötet man Kupferdrähte, wonach das Manometer in einen Glasmantel eingesetzt wird, wie Fig. 1 in halber Größe zeigt. Bei *a* wird das Manometerrohr mit dem Glasmantel durch ein Stück Kautschukschlauch verbunden, worauf der Glasmantel mit reinem Vaselinöl gefüllt wird. Bei *b* wird das Manometer an den Apparat an-

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 35. S. 389. 1911.

geschmolzen, in dem der Druck gemessen werden soll. Der Glasmantel wird bis *c* hinauf in einem versilberten Vakuumgefäß angebracht, das mit geschabtem, aus destilliertem Wasser hergestellten Eis gefüllt wird. Nur die Temperatur des Eises

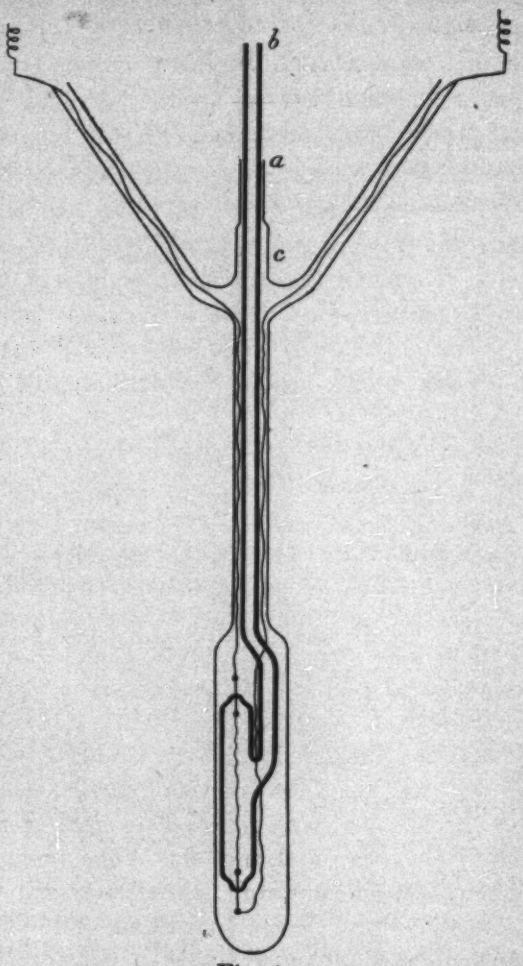


Fig. 1

hat sich als genügend konstant erwiesen, wenn man das Hitzdrahtmanometer voll ausnützen will.

Das Prinzip der Druckmessung besteht darin, daß man einen elektrischen Strom durch den Wollastonfaden (Manometerfaden) schickt und darauf die Stromstärke vergrößert, bis

der Widerstand des Manometerfadens einen ganz bestimmten Wert r erreicht hat. In dem Falle hat auch die mittlere Temperatur des Manometerfadens T einen ganz bestimmten Wert, und man braucht nur die Stromstärke i zu messen, um ri^2 zu bestimmen, das sich innerhalb eines beträchtlichen Druckgebietes linear mit dem Drucke ändert.

Zur Ausführung dieser Messungen wurde der Manometerfaden als die eine Seite einer Widerstandmeßbrücke (Fig. 2) eingeschaltet. Von den drei anderen Seiten der Brücke waren die beiden Normalwiderstände von je 1000 Ohm. Die dritte war ein Stöpselwiderstand, veränderlich mit $^1/_{10}$ Ohm, dem man den jeweilig für den Manometerfaden erwünschten Widerstand

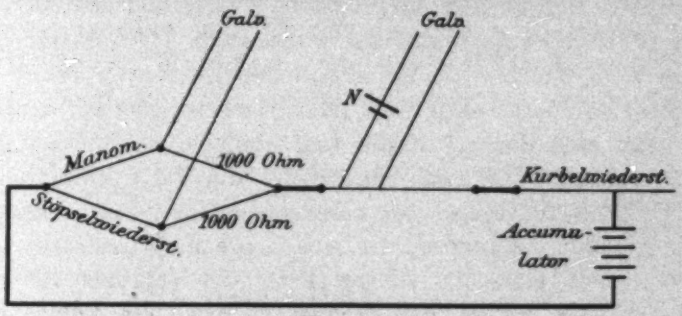


Fig. 2

gab. Die Meßbrücke wurde in ein Bad von Vaselinöl gesetzt, möglichst nahe am Hitzdrahtmanometer. Den Strom lieferte eine Akkumulatorbatterie von 3 Zellen, die recht groß und gut wärmeisoliert waren. Die Stromstärke wurde mit einem Kurbelwiderstand (etwa 20000 Ohm) variiert, der Variationen von $^1/_{10}$ Ohm gestattete. Ist feinere Regulierung notwendig, wird ein Nebenschluß benutzt.

Zur Messung der Stromstärke im Hauptkreislaufe und damit im Manometerfaden benutzt man einen Kompensationsapparat, der nach dem Rapsschen Prinzip gebaut sein soll, da bei diesem keine Auswechslung von Widerständen bei der Einstellung stattfindet. Dem Umstand, daß dieser Apparattypus prinzipiell nur die Bestimmung von 4 Ziffern des Widerstandes zwischen den Kontaktstellen des Galvanometerausschlags zuläßt, wird durch die Benutzung der Galvanometerausschläge für Interpolation abgeholfen. (Falls der Apparat eine Kurbel

hat, die Zehntel Ohm gibt, darf diese nicht verwendet werden, da der Widerstand im Hauptkreislauf dadurch geändert wird).

In den Galvanometerkreislauf des Kompensationsapparates ist ein Normalelement N eingeschaltet, das, auch wenn man ein Westonelement benutzt, auf konstanter Temperatur in einem Vaselinölbade zu halten ist. Die beiden Galvanometer der Meßbrücke und des Kompensationsapparates können Rahmengalvanometer mit objektiver Spiegelablesung und veränderlichem Nebenschluß sein.

Für den Manometerfaden, mit dem die im folgenden erwähnten Messungen ausgeführt wurden, fand man den Widerstand 746,9 Ohm bei 0° und 877,6 Ohm bei 49,6°. Für die Messungen wählte man darauf einen Widerstand von 900 Ohm, einer mittleren Temperatur des Fadens von 57,8° entsprechend. Dieser Widerstand wurde bei sämtlichen Messungen unverändert beibehalten. Die Länge des Manometerfadens war 3,60 cm, und setzt man das spezifische Leitvermögen des Platins gleich $9{,}1 \cdot 10^4$, ergibt das eine Fadendicke von 2,6 Mikromillimeter.

Um das Hitzdrahtmanometer zu eichen, war dieses mit 2 Glasgefäßen verbunden, die sich beide in Wasserbädern befanden. Das eine von diesen hatte ein Volumen von etwa 1200 cm^3, das andere, das Eichgefäß, hatte ein Volumen von etwa 9 cm^3 zwischen 2 Strichmarken und konnte mit Quecksilber gefüllt und entleert werden. Dadurch kann man eine Druckänderung hervorrufen, deren Größe durch den Anfangsdruck im Apparat, dessen ganzes Volumen und das Volumen des Eichgefäßes berechnet wird.

Bei der Ausführung der folgenden Reihe von Messungen wurde der ganze Apparat erst luftleer gepumpt. Am Kurbelwiderstand wurde die Stromstärke vergrößert, bis das Brückengalvanometer bei größter Empfindlichkeit stromfrei war. Darauf wurde am Kompensationsapparat eingestellt, bis dieser so weit wie möglich stromfrei war, und der Widerstand des Kompensationsapparates nun abgelesen.

Darauf wurde Wasserstoff zugeführt, dessen Druck durch ein Pipettensystem bestimmt wurde. Mittels eines Quecksilbermanometers mißt man den Wasserstoffdruck in einem kleinen Glasgefäß, wonach man dieses Gefäß vom Quecksilbermanometer absperrt und den Wasserstoff sich über ein größeres, luftleeres

Gefäß ausbreiten läßt. Von diesem Gefäß wird wieder ein kleines Volumen Wasserstoff abgesperrt, das man sich über das Hitzdrahtmanometer und die damit verbundenen Gefäße ausbreiten läßt. Aus den bekannten Volumina und dem gemessenen Anfangsdruck ergab sich der Druck 427,0 Bar im Apparat.

Dem Kompensationsapparat, dessen Gesamtwiderstand 11000 Ohm war, wurde ein Widerstand von 400 Ohm parallel geschaltet, um eine große Ablesung zu erhalten, damit der Apparat voll ausgenützt wird. Am Kurbelwiderstand wird die Stromstärke gesteigert, bis das Brückengalvanometer stromfrei ist, und danach wird der Kompensationsapparat eingestellt. Das Eichgefäß wird mit Quecksilber gefüllt und neue Einstellungen werden am Kurbelwiderstand vorgenommen usw. Eine Reihe von Messungen, bei welchen das Eichgefäß umschichtig mit Quecksilber gefüllt und geleert war, ergab folgende Tabelle:

	Kompensationsablesungen					Mittlerer Wert
Eichgefäß mit Hg gefüllt .	9689,66	9689,78	9690,05	9690,19	9690,37	9690,01
Eichgefäß leer, ohne Hg . .	9722,20	9722,33	9722,52	9722,72	9722,82	9722,52
Differenz . . .	32,54	32,55	32,47	32,53	32,45	32,51 ± 0,045

Das abgesperrte Wasserstoffvolumen, dessen Druck bei Füllung des Eichgefäßes mit Quecksilber vergrößert wurde, war 1221,22 cm^3 bei 20°, während das Eichgefäß 8,8746 cm^3 faßte. Der Druckzuwachs belief sich also auf $\frac{427{,}0 \cdot 8{,}8746}{1212{,}345}$ Bar = 3,126 Bar. Aus der Tabelle ersieht man, daß der mittlere Fehler bei Messung der Druckdifferenz 3,126 Bar nur 0,0043 Bar ausmacht, was etwa $^1/_{100000}$ des Druckes ist, bei welchem die Messung stattfand.

Betrachtet man die Tabelle der Kompensationsablesungen selbst, wird man bemerken, daß die Zahlen mit der Zeit wachsen, was besagt, daß der Druck abnimmt. Das liegt vermutlich an einer langsamen Kondensation oder Adsorption in ein Seitenrohr, das mit flüssiger Luft umgeben war.

Falls irgendein Anlaß vorhanden ist, die Empfindlichkeit über die hier erreichte hinaus zu steigern, kann das leicht geschehen, jedoch ist zu bemerken, daß selbst kleine Temperaturveränderungen der in der Luft frei liegenden Verbindungsröhren großen Einfluß auf den Druck im Manometer haben. Das kann aus folgendem Versuche ersehen werden. Erwärmt man ein enges Stück Rohr durch Berühren mit dem Finger, erhält man an den Galvanometern einen Ausschlag, und ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite wird durch eine ganz entsprechende lokale Abkühlung verursacht. Diese Druckveränderungen gehen vermutlich auf Adsorptionsphänomene und darauf folgende Pumpwirkungen im Innern der Röhre zurück.

Hier soll auf einige Schwierigkeiten aufmerksam gemacht werden, welche die Benutzung des Hitzdrahtmanometers dargeboten hat. So hat sich gezeigt, daß der Widerstand des Manometerfadens gegen Veränderungen des Magnetfeldes recht empfindlich ist. Bringt man beispielsweise einen kleinen Magneten in 1 m Entfernung vom Faden, bewirkt das einen Ausschlag an den Galvanometern, der sich hält, solange die Stellung des Magneten unverändert bleibt. Außerdem muß man den Manometerfaden möglichst vor Wärmeentwicklung durch Induktionsströme in ihm schützen. Daher ist es von Bedeutung, daß die Leitungen des Hauptkreislaufs soweit möglich verflochten und so kurz wie möglich sind. Es hat sich beispielsweise als nötig herausgestellt, die Batterie aus dem eigentlichen Akkumulatorenraum in das Zimmer zu bringen, in dem die Messungen stattfanden. Schließlich muß man natürlich verhindern, daß unregelmäßige Strahlungswärme an den Manometerfaden gelangt; dazu genügt es jedoch, wenn man, wie erwähnt, ein Eisbad in einem versilberten Vakuumgefäß benutzt.

(Eingegangen 11. April 1927)

5. *Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols*[1]; *von W. Kast*

(I. Teil der Freiburger Habilitationsschrift.)

Bringt man einen mit anisotrop-flüssigem p-Azoxyanisol gefüllten Plattenkondensator so in ein magnetisches Feld, daß die Kraftlinien parallel zur Plattennormalen verlaufen, dann wird seine Kapazität kleiner, und zwar nimmt diese Verkleinerung mit der Feldstärke zunächst schnell und dann immer langsamer zu, um schließlich einem Sättigungswerte zuzustreben.[2]) Diese Beobachtung ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, daß die Teilchen der Schmelze auch dielektrisch anisotrop sind, und speziell die Achse, die parallel zum Magnetfeld orientiert wird, eine Richtung rotatorischer Symmetrie und zugleich kleinster Dielektrizitätskonstanten (DK.) ist.

Die Eigentümlichkeit der anisotropen Schmelzen von der Art des p-Azoxyanisols, ihre Teilchen in einem Magnetfeld zu orientieren, ist schon aus den Untersuchungen Lehmanns[3]) bekannt, aber auch später wiederholt untersucht worden. So erkannte Bose[4]), daß schon auffallend kleine magnetische Felder genügen, eine merklich vollständige Orientierung der anisotropen Schmelzen herbeizuführen, während Mauguin[5]) zeigen konnte, daß eine zwischen sorgfältig gereinigten Glasplatten befindliche anisotrop-flüssige Schicht einer Kristallplatte mit wechselnder Orientierung gegen die optische Achse äquivalent ist je nach der Richtung des magnetischen Feldes und je nachdem, ob die Substanz an den begrenzenden Glas-

1) W. Kast, Ztschr. f. Phys. 42. S. 81. 1927. (Vorläufige Mitteilung.)
2) W. Kast, Ann. d. Phys. 73. S. 145. 1924. (Messungen I); M. Jezewski, ebenda 75. S. 108. 1924.
3) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904.
4) P. Bose, Phys. Ztschr. 12. S. 60. 1911.
5) Ch. Mauguin, Compt. rend. 152. S. 1680. 1911.

platten adhäriert oder nicht. Für die folgenden Betrachtungen wird gerade die Leichtigkeit der magnetischen Orientierung und die eigenartige Adhäsion bzw. Selbstaufrichtung (Homöotropie) der Teilchen, die auch sonst von Mauguin[1]) vielfach untersucht worden ist, von Bedeutung sein.

Nach der Feststellung der dielektrischen Anisotropie der Teilchen dieser anisotropen Schmelzen sind die Untersuchungen der Änderung, die die DK. der Schmelzen beim Anlegen eines magnetischen Feldes erfährt, nun geeignet, den magnetischen Richtungsvorgang quantitativ zu verfolgen und Kenntnis zu geben von den Kraftwirkungen der Teilchen der Schmelzen sowohl untereinander als auch mit den Begrenzungsflächen.

Betrachtet man die damals (Messungen I) gefundenen Kurven, die die beobachtete Kapazitätsänderung bzw. DK.-Änderung ($\Delta\varepsilon$) in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H darstellen, so sieht man, daß die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kurven eine Schar bilden, für die die Gesetzmäßigkeit gilt:

$$\Delta\varepsilon = C \cdot f(H), \tag{1}$$

wobei C eine Temperaturfunktion und $f(H)$ eine Funktion nur des magnetischen Feldes ist. Ornstein[2]) wies im Anschluß an die Veröffentlichung der Messungen I auf diese Gesetzmäßigkeit hin und konnte zugleich dieser Formel eine theoretische Deutung geben. Sowohl wenn man annimmt, daß die Anisotropie den einzelnen Molekülen zukommt, als auch wenn man sich die Schmelze als ein Aggregat von anisotropen Elementarteilchen denkt, die aus vielen Molekülen (kristallähnlich) aufgebaut sind, ergibt sich für den durch die Wärmebewegung bedingten ungeordneten Zustand die DK. der Schmelze zu

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}, \tag{2}$$

wobei ε_1 die DK. in der Richtung bedeutet, die parallel zum Magnetfeld orientiert wird, und ε_2 der Wert der DK. in jeder darauf senkrechten Richtung ist. Die Änderung, die beim

1) Ch. Mauguin, Compt. rend. 151. S. 886. 1910; 154. S. 1359. 1912; 156. S. 1246. 1912.

2) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. 74. S. 445. 1924.

Anlegen eines magnetischen Feldes der Stärke H eintritt, berechnet sich dann zu:

$$(3) \qquad \Delta\varepsilon = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left\{1 - \frac{3}{b}\mathfrak{Ctg}\, b + \frac{3}{b^2}\right\}.$$

Dabei ist b eine Abkürzung für $\frac{\mu H}{kT}$, μ das magnetische der Teilchen bzw. Moleküle, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante. Der erste Teil stellt die Temperaturfunktion dar, die geschweifte Klammer ist eine Funktion des magnetischen Feldes und von der Temperatur praktisch unabhängig, da die anisotrop-flüssige Phase nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich existiert, beim p:Azoxyanisol z. B. nur zwischen den absoluten Temperaturen 399 und 417°. Der so berechnete Verlauf von $\Delta\varepsilon$ stimmt mit dem gemessenen sehr gut überein. Für das magnetische Moment des p-Azoxyanisols ergibt sich der Wert:

$$(4) \qquad \mu_I = 9{,}43 \cdot 10^{-17},$$

das sind rund 10^4 Bohrsche Magnetonen.

Dieser große Wert des magnetischen Momentes entscheidet nun zwischen den beiden oben formulierten Ansichten. Wenn die Moleküle der anisotropen Schmelzen wie die einer amorphen Flüssigkeit untereinander völlig zusammenhangslos wären, dann könnte die Zahl der Magnetonen nur von der Größenordnung der Zahl der Valenzelektronen im Molekül sein. Die Größe des magnetischen Momentes muß daher so gedeutet werden, daß die anisotropen Schmelzen Aggregate anisotroper Elemente sind, die aus je etwa 10^4 Molekülen aufgebaut sind. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit Messungen der Lichtzerstreuung in „Flüssigen Kristallen" von Frl. Riwlin.[1]) Die dort beobachtete Abhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge des Lichtes und der Dicke des Präparates wird nämlich restlos erklärt, wenn man annimmt, daß die anisotropen Schmelzen Aggregate doppelbrechender Gebiete sind. Die Untersuchungen ergeben eine quantitative Übereinstimmung der gemessenen Doppelbrechungs- und Extinktionswerte mit den von Ornstein und Zernike[2]) für ein Medium berechneten,

1) R. Riwlin, Dissertation Utrecht 1923.

2) Ornstein u. Zernike, Proc. Kon. Acad. v. Wet., Amsterdam 21. S. 115. 1917.

in dem zufällige Gradienten des Brechungsexponenten bestehen. Diese Feststellung optisch und dielektrisch anisotroper Elemente in den anisotropen Schmelzen kommt der Vorstellung nahe, die Bose[1]) in seiner Schwarmtheorie entwickelt hat. Danach entstehen durch die gegenseitige Einwirkung der langgestreckten Moleküle innerlich gerichtete Gebiete, deren Orientierung nach dem Zufall wechselt, und die mehr oder weniger ineinander übergehen. Diese Entstehung der Elemente bedingt aber ihr Kleinerwerden mit steigender Temperatur, so daß der Schwarmtheorie durch den diskontinuierlichen Übergang zur isotropen Schmelze große Schwierigkeiten entstehen. Da führen nun die dielektrischen Messungen weiter. Aus der Temperaturunabhängigkeit der Funktion $f(H)$ folgt, daß die Größe der Teilchen durch das ganze Existenzgebiet der anisotropen Schmelze hindurch dieselbe bleibt. Nur die Anisotropie der Teilchen wird mit Annäherung an den Klärpunkt kleiner. Demnach muß man wohl annehmen, daß die Moleküle sich nicht nur ihrer langgestreckten Form wegen in solchen Elementen zusammenfinden, sondern daß die Kräfte, die ein solches Teilchen bilden und zusammenhalten, den in den festen Kristallen wirkenden ähnlich sind.

Ausführliche Untersuchungen Vorländers[2]) zeigen, daß die Verbindungen, die eine anisotrop-flüssige Phase aufweisen, stets lange und gestreckte Moleküle haben. Außer dieser Gestalt folgt zwangsläufig eine parallele Anordnung der Moleküle in den Elementen der Schmelzen, wie Bose sie ja auch angenommen hat. Weiter geht aber aus dem gesamten optischen Beobachtungsmaterial hervor, daß darüber hinaus keinerlei regelmäßige Anordnung der Moleküle besteht. Immerhin besteht aber doch jedenfalls eine Molekülstruktur im Gegensatz zur amorphen Phase, wenn auch andrerseits von der dreifachperiodischen Struktur der kristallinen Phase keine Rede sein kann. Friedel[3]) schlägt daher vor, diese Phase „mesomorph" zu nennen. Weiter prägt er die Bezeichnung „nematische Form" für die hier betrachteten Schmelzen von der Art des

1) P. Bose, Phys. Ztschr. 9. S. 708. 1908.

2) D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924.

3) M. G. Friedel, Ann. de phys. 58. S. 273. 1922.

p-Azoxyanisols wegen der dunklen Fäden, die man in dickeren Präparaten dieser Art beobachtet, und die er als Linien feststellt, zu denen die Elemente der Schmelzen strahlenförmig oder umhüllend geordnet sind. Im Gegensatz dazu steht die zähere „smektische Form", bei der die Moleküle über eine bloße parallele Lage hinaus noch wenigstens in einer Dimension regelmäßig angeordnet sind, so daß ihre Enden gleichmäßig liegen. Lehmann[1]) hat übrigens beide Formen auch schon unterschieden durch die Bezeichnungen „flüssige" und „fließende" Kristalle. Die zweite Form interessiert hier aber nicht, da sie nicht auf ein magnetisches Feld reagiert. Friedel kann übrigens weiter noch nachweisen, daß es nur diese beiden Formen mesomorpher Materie gibt, daß bei einer Substanz, die beide Formen aufweist, die smektische stets bei tieferen, die nematische stets bei höheren Temperaturen existiert, und daß beide voneinander ebenso scharf und diskontinuierlich getrennt sind, wie der mesomorphe Zustand überhaupt von dem kristallinen einerseits und dem amorphen andrerseits.

Über den Zusammenhang der Elemente der — wie wir jetzt sagen wollen — nematischen Schmelzen mit den festen Kristallen machte Lehmann[2]) schon sehr bald folgende interessante Beobachtung: Läßt man z. B. p-Azoxyanisol zwischen zwei Glasplatten auskristallisieren, so sind die festen Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop als homogene hellere oder dunklere Flächen mit deutlichen Trennungslinien erkennbar. Beim Übergang in den nematischen Zustand bleibt nun diese Musterung vollständig erhalten, d. h. die Elemente der nematischen Schmelze bleiben in dem Bereiche eines früheren festen Kristalles geordnet. Vielleicht gestattet die aus dem magnetischen Moment folgende Zahl der Moleküle eines solchen Elementes sogar diesen Zusammenhang noch enger zu fassen. Röntgenuntersuchungen[3]) haben zu der Annahme einer sog. Mosaikstruktur der Kristalle geführt, d. h. ein noch so gut ausgebildeter kann nicht in seiner ganzen Ausdehnung durch eine bloße sehr häufige Parallelverschiebung der Elementarzelle beschrieben werden; er besteht vielmehr aus sehr vielen

1) O. Lehmann, a. a. O.
2) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. S. 525. 1890.
3) H. Mark, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925.

kleinen, aus etwa 10^4 bis 10^5 Molekülen aufgebauten Kriställchen oder Gitterblöcken, und nur in diesen kleinen Bereichen gilt die translatorische Identität streng. Man darf also vielleicht annehmen, daß die Moleküle, die einen solchen Gitterblock bilden, also im festen Zustand bereits durch eine gewisse Zusammengehörigkeit ausgezeichnet sind, wenn die Existenzbedingungen der nematischen Schmelzen gegeben sind, nach dem Zusammenbrechen des Kristallgitters am Schmelzpunkt noch in paralleler Lage vereinigt bleiben, bis bei einer zweiten kritischen Temperatur, dem Klärpunkt, auch dieser Zusammenhang diskontinuierlich gelöst wird. Dann haben natürlich alle Schwärme, die aus den Gitterblöcken eines und desselben Kristalles entstanden sind, nahezu parallele Lage, so daß das Gebiet des ehemaligen festen Kristalles auch im nematischen Zustande homogen erscheinen muß, solange die Wärmebewegung diese Anordnung der Schwärme nicht zerstört. Das scheint bei dem erwähnten Versuche durch die Adhäsion der Schmelze an den Glasplatten vermieden zu sein.

Auf diese Möglichkeit wird in einer anderen Arbeit, die Röntgenuntersuchungen an der nematischen und der festen Phase des p-Azoxyanisols zum Gegenstand, noch näher einzugehen sein. Schon aus diesen Betrachtungen erhellt aber jedenfalls die große Bedeutung der Ornsteinschen Theorie und insbesondere des daraus folgenden Wertes des magnetischen Momentes der nematischen Schmelzen. Es erschien deshalb notwendig, diese Theorie an weiterem experimentellen Material zu prüfen, vor allem bezüglich der Zulässigkeit der Annahme der völligen Unordnung der Teilchen der Schmelze, also der Vernachlässigung der aus mannigfachen optischen Untersuchungen bekannten Adhäsion an den begrenzenden Oberflächen. Es ist jedoch klar, daß die Vernachlässigung solcher die magnetische Orientierung erschwerender Kräfte nur den Erfolg haben kann, daß das magnetische Moment *zu klein* gefunden wird! Eine solche Kraft muß nun in Erscheinung treten, wenn der Winkel zwischen der Plattennormalen und der Richtung des magnetischen Feldes variiert wird. Deshalb wurden die Messungen nun in dieser Richtung erweitert.[1])

1) Die Messungen wurden zum größten Teile im Sommer 1924 im Physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführt und erfuhren

Versuchsanordnung und Auswertung der Kapazitätsmessungen

Die *Versuchsanordnung* entsprach wieder wie früher im wesentlichen der von Herweg[1]) zur Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen angegebenen. Eine geringe Änderung war nur deshalb notwendig, weil die von Herweg verwendeten Glühkathodenröhren für kleine Anodenspannungen nicht mehr zur Verfügung standen. Um die Spannungen möglichst klein zu halten, wurden deshalb Doppelgitterröhren benutzt. Der Typ AEG K 26 bewährte sich dabei sehr gut bei 4 Volt Heizspannung, 4 Volt Raumladegitterspannung und 10 Volt Anodenspannung. Die neue Schwingungsanordnung war gegen ein schlecht isolierendes Dielektrikum erheblich weniger empfindlich, so daß aus der Leitfähigkeit der nematischen Schmelzen keine Schwierigkeiten entstanden.

Die Versuche wurden fast ausschließlich an p-Azoxyanisol angestellt. Während die Messungen im Hallenser Institut ausgeführt wurden, hatte Hr. Geheimrat Vorländer die große Liebenswürdigkeit, das Versuchsmaterial zur Verfügung zu stellen. Als die Messungen dann später aus äußeren Gründen in Freiburg i. Br. weitergeführt werden mußten, wurde das p-Azoxyanisol von E. Merck-Darmstadt bezogen.

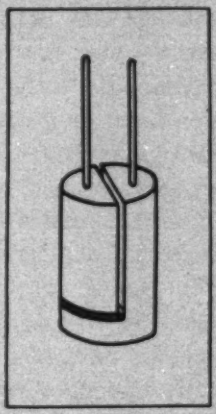


Fig. 1

Eine wesentliche Umgestaltung mußte naturgemäß der Meßkondensator erfahren. Seine Konstruktion war jetzt die folgende: Ein Stück Rundmessing von 13,2 mm Durchmesser und 35 mm Höhe wurde auf 30 mm Länge längs eines Achsenschnittes geschlitzt, und darauf durch einen Querschnitt ein Halbzylinder von 30 mm Höhe abgetrennt. Die beiden Achsenschnittflächen bildeten dann die Kondensatorplatten (Fig. 1). Zu diesem Zwecke wurde der abgeschnittene Halbzylinder nach

---

dann im Sommer 1925 und im Winter 1925/26 im Physikal. Institut der Universität Freiburg noch einige Ergänzungen. Unterdessen hat auch Hr. M. Jezewski ähnliche Messungen veröffentlicht. Ztschr. f. Phys. 40. S. 153. 1926.

1) J. Herweg, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 21. S. 572. 1919.

Zwischenlegung von Glimmer wieder auf den an der anderen Hälfte verbliebenen Ansatz aufgesetzt und mit ihm isoliert verschraubt. Der Plattenabstand betrug 0,75 mm. Diese Verschraubungsstelle bildet eine kleine konstante Parallelkapazität (*b*) zu dem eigentlichen mit der zu untersuchenden nematischen Schmelze zu füllenden Meßkondensator (*C*). Der ganze Meßkondensator wurde dann in ein zylindrisches Glasgefäß von 13,8 mm Weite und 0,9 mm Wandstärke und dieses

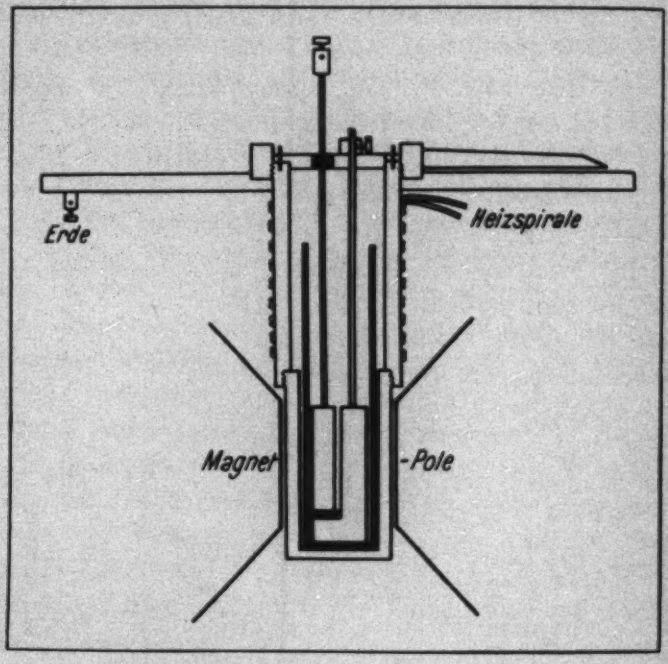


Fig. 2

wiederum in ein zylindrisches Kupfergefäß von 16,25 mm lichter Weite eingesetzt, das oberhalb des Meßkondensators mit einer bifilargewickelten Heizspule aus dünnem Nickeldraht versehen und ganz mit Asbest umkleidet war (Fig. 2). Auf diese Weise wurde erreicht, daß der Nickeldraht sich außerhalb des magnetischen Feldes befand und zugleich der Durchmesser des Ofengefäßes an der Stelle, wo es zwischen die Magnetpole gebracht werden mußte, nicht unnötig vergrößert wurde. An das Ofengefäß war oben ein Messingring geschraubt, der einen Zeiger trug und auf einer mit einer Gradteilung

versehenen Messingplatte schleifte. Der Meßkondensator wurde in diesem drehbaren Ofen in der Weise fixiert, daß die beiden starken Kupferdrähte, die von den beiden halbzylindrischen Kondensatorplatten nach oben führten, der eine isoliert, der andere mit metallischem Kontakt durch eine Messingplatte geführt wurden, die mit zwei Stiften in dem Messingring des Ofengefäßes befestigt war. Die mit den übrigen Metallteilen verbundene Kondensatorhälfte trug in einer Bohrung ein Thermoelement zur Temperaturbestimmung und wurde geerdet. Auf diese Weise bildet die äußere Zylinderfläche der nichtgeerdeten Kondensatorhälfte mit der Innenfläche des geerdeten Ofengefäßes noch eine weitere kleine Parallelkapazität (c) zu dem eigentlichen Meßkondensator, und zwar enthält diese Randkapazität in dem Raume zwischen den Metallteilen des Kondensators und dem Glasgefäß die zu untersuchende Schmelze als Dielektrikum. Das muß in dem Falle berücksichtigt werden, daß die Teilchen der Schmelze an den Begrenzungsflächen adhärieren; denn dann werden die Teilchen dort zunächst tangential liegen und durch das magnetische Feld zum Teil aufgerichtet werden, wodurch stets eine kleine zusätzliche Kapazitätsverkleinerung entsteht; und zwar ist dieser Effekt für eine bestimmte Feldstärke unabhängig von der Feldrichtung. Dadurch werden also die Kurven, die $\Delta\varepsilon$ für eine bestimmte Feldstärke in Abhängigkeit von der Feldrichtung darstellen, etwas nach größeren negativen bzw. kleineren positiven Werten von $\Delta\varepsilon$ hin verschoben.

Durch seine kleine Dimensionierung erforderte der Meßkondensator samt Ofen nur einen Polabstand von etwa 20 mm. Jedoch betrug die ganze Kapazität der Anordnung nur etwa 40 cm, so daß in dem Schwingungskreis noch eine vielmals größere Zusatzkapazität (a) parallel geschaltet werden mußte. Trotzdem blieb aber die Anordnung für diese Messungen noch reichlich empfindlich genug.

Zur *Auswertung der Kapazitätsmessungen* wurden Wellenmessungen unter den verschiedensten Bedingungen angestellt und so zunächst die Selbstinduktion des Schwingungskreises zu 232000 cm und die gesamte Zusatzkapazität (a) zum Meßkondensator zu 240 cm bestimmt. Unter Einsetzung der Werte 3,15 für die DK. des kristallinen und 5,45 für die des meso-

morphen p-Azoxyanisols[1]) *berechnet* sich aus den Dimensionen des Meßkondensators:

für p-Azoxyanisol		kristallin		mesomorph
C	=	13,3 cm		22,9 cm
C' a	=	240 „		240 „
C' b	=	5,4 „		5,4 „
C' c	= 10,6 + 2,1 =	12,7 „	10,6 + 3,6 =	14,2 „
also $C + C'$	=	269,4 cm		282,5 cm
und daraus die Wellenlängen		496 m		508 m
während *gemessen* wurden		500 m		510 m

Aus diesen Zahlen folgt, daß bei einem Plattenabstand von 0,75 mm einer Vergrößerung der Schwingungszahl um eine Schwingung pro Sekunde eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten des mesomorphen p-Azoxyanisol um $-2{,}29 \cdot 10^{-4}$ entspricht.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus dem gesamten Beobachtungsmaterial, das für alle möglichen Kombinationen und Variationen der drei Größen: Feldstärke, Feldrichtung und Temperatur gewonnen wurde, mögen einige charakteristische Meßreihen als Grundlage für die Diskussion der Versuchsergebnisse dienen. Diese wird zweckmäßig damit beginnen, das Beobachtungsmaterial auf die Gültigkeit der allgemeinen Beziehung (1) $\Delta\varepsilon = C \cdot f(H)$ zu prüfen.

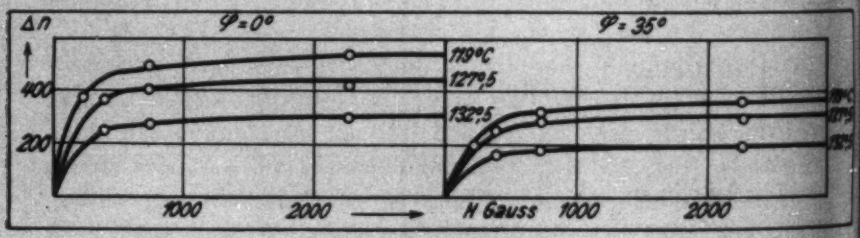


Fig. 3

Offenbar bilden die Kurven $\Delta\varepsilon = f(H)$ für verschiedene Temperaturen wieder eine solche Schar, und zwar sowohl für $\varphi = 0°$ als auch beispielsweise für $\varphi = 35°$. Fig. 3 läßt das für einige Kurven der Meßreihe 4 sofort erkennen. Und auch die

1) B. Specht, Dissertation Halle 1911.

zugehörigen Quotiententabellen (Tabb. 1 und 2) bestätigen die von der Gleichung (1) geforderte Konstanz der Quotienten.

Als Maß für $\Delta\varepsilon$ ist hier die Änderung der Schwingungszahl (Δn) aufgetragen, deren Vorzeichen dem von $\Delta\varepsilon$ entgegengesetzt ist.

Tabelle 1

H Gauss	$\frac{\Delta n\ (127{,}5°)}{\Delta n\ (119°)}$	$\frac{\Delta n\ (132{,}5°)}{\Delta n\ (119°)}$
$\varphi = 0°$:		
375	0,80	0,54
725	0,81	0,55
2250	0,78	0,54
$\varphi = 35°$:		
375	0,81	0,54
725	0,82	0,53
2250	0,82	0,52

Tabelle 2

$t°$ C	$\frac{\Delta n\ (375\ \text{Gauss})}{\Delta n\ (2250)}$	$\frac{\Delta n\ (725)}{\Delta n\ (2250)}$
$\varphi = 0°$:		
119	0,85	0,92
127,5	0,87	0,96
132,5	0,87	0,94
$\varphi = 35°$:		
119	0,80	0,93
127,5	0,81	0,94
132,5	0,82	0,95

Aber auch für verschiedene Feldrichtungen bilden die Kurven $\Delta\varepsilon = f(H)$ solche Scharen. Das zeigen die Kurven der Fig. 4 (Meßreihe 1) und die Tabb. 3 und 4.

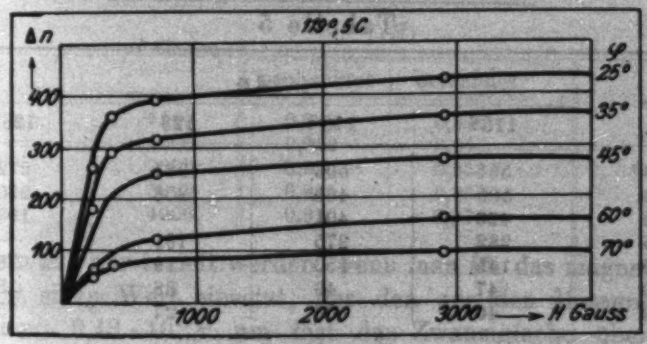


Fig. 4

Tabelle 3

(119,5° C)

H Gauss	$\frac{\Delta n\ (30°)}{\Delta n\ (25°)}$	$\frac{\Delta n\ (35°)}{\Delta n\ (25°)}$	$\frac{\Delta n\ (45°)}{\Delta n\ (25°)}$	$\frac{\Delta n\ (70°)}{\Delta n\ (25°)}$
200	0,93	0,77	0,60	0,20
375	0,91	0,80	0,59	0,19
725	0,92	0,81	0,60	0,20
2900	0,92	0,83	0,63	0,20

Tabelle 4
(119,5° C)

φ	$\frac{\Delta n \text{ (200 Gauss)}}{\Delta n \text{ (2900)}}$	$\frac{\Delta n \text{ (375)}}{\Delta n \text{ (2900)}}$	$\frac{\Delta n \text{ (725)}}{\Delta n \text{ (2900)}}$
25°	0,60	0,88	0,91
30	0,61	0,82	0,91
35	0,60	0,80	0,89
45	0,58	0,78	0,90
70	0,61	0,76	0,88

Daraus folgt, daß die früher gefundene Gesetzmäßigkeit nicht nur bestätigt, sondern zugleich auch erweitert wird auf die Form:

(5) $$\Delta\varepsilon = C \cdot f(H) \cdot g(\varphi).$$

Auch über den Verlauf der Funktion $g(\varphi)$ geben die Messungen Auskunft. Verschiebt man nämlich die Kurven, die $\Delta\varepsilon$ für ein bestimmtes magnetisches Feld (Meßreihe 2: 3500 Gauss (Tab. 5)) in Abhängigkeit von der Feldrichtung darstellen, parallel zur Ordinate so, daß $\Delta n_{(\varphi=90°)} = 0$ wird und setzt man dann weiter $\Delta n_{(\varphi=0°)} = 1$, dann deckt sich der Ver-

Tabelle 5

φ	Δn			
	116°	118°	123°	128°
0°	591	506	364	272
20	505	465	306	230
30	428	401	—	198
45	282	275	191	—
60	145	150	119	78
80	47	49	38	18
90	40	39	27	15

Tabelle 6

φ	$a(\Delta n - b)$				$\cos^2\varphi$
	116°	118°	123°	128°	
0°	1,04	1,01	1,00	1,00	1,00
20	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
30	0,72	0,75	—	0,75	0,75
45	0,46	0,49	0,49	—	0,50
60	0,20	0,23	0,27	0,25	0,25
80	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03
90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

lauf der Kurven mit dem der Funktion $\cos^2\varphi$ (Tab. 6). Die Gleichung (5) kann daher auch geschrieben werden:

$$\Delta\varepsilon = C \cdot f(H) \cdot (\cos^2\varphi - \text{const}). \tag{6}$$

Erweitert man nun die Rechnungen von Prof. Ornstein auf diesen Fall, daß das Magnetfeld mit der Plattennormalen den Winkel φ einschließt, so erhält man die Gleichung:

$$\Delta\varepsilon = C \cdot f(H) \cdot \left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right). \tag{7}$$

Qualitativ sind die Versuchsergebnisse also jedenfalls damit in bester Übereinstimmung.

Die quantitative Betrachtung gelte nun zunächst der Funktion $f(H)$. Aus der durch die Kurven der Fig. 4 dargestellten Meßreihe 1 interpoliert man bei $\varphi = 25^0$ für die Feldstärken 500, 1000, 2000, 3000 und 4000 Gauss die Schwingungszahländerungen 375, 405, 425, 430 und 435. Diese Zahlen lassen sich nun wieder sehr gut durch eine Funktion nach Gleichung (3) darstellen (Tab. 7); jedoch kann diese Über-

Tabelle 7

H Gauss	$f(H)$	
	beobachtet	berechnet
500	0,842	0,840
1000	0,909	0,910
2000	0,954	0,953
3000	0,965	0,968
4000	0,976	0,976

einstimmung nur erzielt werden, wenn man für das magnetische Moment einen Wert einsetzt, der den aus den Messungen I folgenden: $9{,}43 \cdot 10^{-17}$ um fast das Zwanzigfache übertrifft, nämlich:

$$\mu_{II} = 1{,}64 \cdot 10^{-15}. \tag{8}$$

Weiter zeigt sich, daß der absolute Verlauf der Funktion $g(\varphi)$ von dem berechneten insofern abweicht, als $g(\varphi)$ nicht durch Null hindurchgeht und für $\varphi = 90^0$ einen Wert vom entgegengesetzten Vorzeichen und dem halben absoluten Betrag annimmt wie für $\varphi = 0^0$, sondern vielmehr stets positiv bleibt und für 90^0 nur nahezu Null wird.

Diese beiden Beobachtungen decken sich nahe mit den

Angaben von M. Jezewski[1]), wonach der Effekt bei $\varphi = 90°$ gleich Null und das magnetische Moment zu $1{,}1 \cdot 10^{-15}$ gefunden wurde.

Schließlich ist noch als Unterschied gegen die Messungen I festzustellen, daß es hier immer einige Minuten dauerte, bis nach dem Abschalten des Magnetfeldes sich der Ausgangswert der DK. wieder einstellte, während das damals stets sozusagen momentan der Fall war. Es war jetzt sogar möglich, die Zerstörung der magnetischen Orientierung mit der Stoppuhr zu verfolgen (Fig. 5).

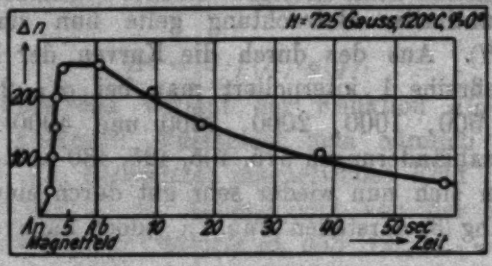


Fig. 5

Diese drei Punkte werden nun aber ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß nicht nur die Wärmebewegung der magnetischen Orientierung entgegenwirkt, sondern daß eine weitere Gegenwirkung dadurch eintritt, daß die äußerste Schicht der Teilchen der nematischen Schmelze an den Kondensatorplatten adhäriert und von dort aus sich eine im wesentlichen zu den Platten parallele Lagerung der Teilchen durch die ganze Schmelze hindurch ausbildet.

Die Verschiebung der Funktion $g(\varphi)$ ist dann eine Folge davon, daß der Ausgangswert der DK. jetzt nicht mehr $\frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}$ ist, sondern vielmehr dem größten Werte ε_2 nahe kommt. Dann ist natürlich bei jeder beliebigen Richtung des Magnetfeldes eine Verkleinerung der DK. zu erwarten, oder doch bei einem zu den Platten parallelen Feld eine Vergrößerung nur um den kleinen Betrag, um den der Ausgangswert der DK. in einigem Abstande von den Platten infolge der Wärmebewegung doch von dem Wert ε_2 abweicht. Die

1) M. Jezewski, Ztschr. f. Phys. 40. S. 153. 1926.

Verschiedenheit der Werte für das magnetische Moment und der Zeiten, die zur Zerstörung der magnetischen Orientierung nötig sind, weist dann darauf hin, daß im vorliegenden Falle die Adhäsionswirkung erheblich weniger zur Geltung kommt als bei den Messungen I.

Solche Adhäsionserscheinungen sind aus einer großen Reihe optischer Untersuchungen schon lange bekannt. So treten sie bereits in dem schon oben erwähnten Versuch von Lehmann sehr deutlich in Erscheinung. Eine Verschiebung des Deckglases hat dort nämlich keineswegs die Zerstörung der vom festen Zustand herrührenden Musterung der nematischen Schmelze zur Folge. Sie bleibt vielmehr erhalten und erhält nur doppelte Konturen. Es scheint also je eine Randschicht an der unteren und der oberen Glasplatte geradezu festzukleben. Dasselbe beobachtet man nach Friedel[1]) auch, wenn man das Deckglas etwas verdreht. Und zwar zeigt die Notwendigkeit, den Analysator um den gleichen Winkel nachzudrehen, damit die Gebiete, die vorher zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinen, wieder auslöschen, daß nicht nur die Randschichten mitgenommen werden und die Schmelze in der Mitte unbeeinflußt bleibt, sondern — wenigstens bei den dünnen Präparaten dieser optischen Untersuchungen — die Teilchen der Schmelze sich durch das ganze Präparat hindurch regelmäßig anordnen.

Vor allem aber sind in diesem Zusammenhange eine Reihe optischer Untersuchungen von Ornstein und seinen Mitarbeitern zu nennen. So ergaben Extinktionsmessungen im Ultrarot von Moll und Ornstein[2]), daß die Verkleinerung der Extinktion, die beim Anlegen eines zu den Platten senkrechten Magnetfeldes entsteht, nach dessen Abschalten wieder vollständig verschwindet, während bei parallelem Verlauf des Feldes nur beim ersten Anlegen eine Verkleinerung erhalten wird, die nur zu einem kleinen Teile mit dem Abschalten des Feldes verschwindet, so daß bei wiederholtem Anlegen eines solchen Feldes nur ein sehr kleiner Effekt auftritt. Die begrenzenden Glasplatten halten also die durch ein paralleles

1) M. G. Friedel, a. a. O.

2) W. J. H. Moll und L. S. Ornstein, Proc. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam 20. S. 210. 1917.

Feld erstmalig parallel zu ihnen orientierten Teilchen in dieser Stellung fest. Auch die schon erwähnten Versuche Frl. Riwlins machen die Existenz einer orientierten Randschicht deutlich, wenn das Präparat vorher nicht bis zum amorphen Zustand erhitzt ist. Für diesen (ex-festen) Zustand gehen nämlich die Kurven, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Präparatdicke darstellen, für sämtliche beobachteten Wellenlängen schon bei einer Dicke von 0,08 mm durch Null. Es ist also auf beiden Seiten des Präparates eine Randschicht von 0,04 mm Dicke vorhanden, die praktisch alles Licht durchläßt, also gerichtet sein muß. Diese Untersuchungen lassen die festen Kristalle für die Adhäsion verantwortlich erscheinen, ebenso wie die Beobachtung Mauguins[1]), daß auch, wenn man das Deckglas bei dem besprochenen Versuche von Lehmann auf einer Seite etwas anhebt, so daß die Flüssigkeit sich ganz an das andere Ende zieht, und es dann wieder aufliegen läßt, die vom festen Zustande herrührende Musterung in allen Einzelheiten wiederkehrt, als ob ein fester Kristall auf den Glasplatten unauslöschliche Spuren hinterläßt, nach denen die Elemente der nematischen Schmelze sich stets wieder orientieren.

Weiter sind noch einige Beobachtungen zu erwähnen, bei denen sich das Verschwinden der Randschicht geltend macht, und zwar zunächst neue, noch nicht abgeschlossene Extinktions- und Doppelbrechungsmessungen, für deren freundliche Mitteilung ich Hrn. Prof. Ornstein auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte. Danach sinkt die Durchlässigkeit, die normalerweise in einem zu den Platten senkrechten Magnetfeld mit der Feldstärke ansteigt, oberhalb 6000 Gauss plötzlich wieder etwas, um erst oberhalb 10000 Gauss wieder anzusteigen und nun höhere Werte zu erreichen. Parallel damit geht ein Verschwinden der Achsenbilder, die bis 6000 Gauss immer besser werden und erst bei etwa 12000 Gauss wiederkehren. Ihr Aussehen ist vor- und nachher verschieden, vorher beispielsweise das einer Kristallplatte $\perp$-Achse zwischen zwei $\lambda/4$-Platten $\parallel$-Achse, hinterher das einer dickeren Platte $\perp$-Achse. Dies alles dürfte darauf hindeuten, daß in dem Gebiete zwischen 6000 und 12000 Gauss die Randschicht abgelöst und um-

1) Ch. Mauguin, Compt. rend. 151. S. 886. 1910.

orientiert wird. Und schließlich verdient noch eine Untersuchung von Moll und Ornstein besonderes Interesse, bei der eine mit einem Thermoelement versehene Silberplatte in geschmolzenes p-Azoxyanisol gebracht wurde. Beim Anlegen eines zu der Platte parallelen Feldes wurde kein Temperatureffekt, beim Anlegen eines senkrechten Feldes aber eine Abkühlung und beim Abschalten des Feldes eine Erwärmung beobachtet, also ein regelrechter adiabatischer Prozeß bei der Deformation der Randschicht.

Nach den Betrachtungen Friedels[1]) existiert übrigens stets eine orientierte Randschicht, indem die Teilchen der Schmelze, wenn sie keinen Kontakt mit den Begrenzungsflächen haben, sich an diesen aufrichten, so daß danach nur die beiden extremen Fälle Adhäsion oder Homöotropie möglich wären.

Einführung der Adhäsion in die Rechnung

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß sowohl die früheren als auch die neuen Versuchsergebnisse gut dargestellt werden durch Gleichungen, die sich aus dem Ornsteinschen Ansatz unter der Abänderung ergeben, daß der Adhäsion durch Einführen einer durch die ganze mesomorphe Schicht konstanten, parallel zu den Kondensatorplatten wirkenden Kraft Rechnung getragen wird.

Bei der Durchführung seiner Theorie für ein beliebig gerichtetes Magnetfeld, für deren briefliche Mitteilung ich Hrn. Prof. Ornstein zu danken habe, ergibt sich für die DK. unter der Wirkung eines Magnetfeldes, dessen Kraftlinien mit der Plattennormalen den Winkel α bilden, die Gleichung:

$$(9)\quad \begin{cases} \varepsilon(H) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\Big[\cos^2\alpha\left(1 - \frac{2}{b}\operatorname{Ctg} b + \frac{2}{b^2}\right) \\ \qquad\qquad + \sin^2\alpha\left(\frac{1}{b}\operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2}\right)\Big], \end{cases}$$

wobei wieder $b = \frac{\mu H}{k T}$ gesetzt ist.

Setzt man nun in dieser Gleichung an die Stelle der Wirkung des Magnetfeldes $(\mu \cdot H)$ die Adhäsionswirkung P und entsprechend für α den Wert 90°, so wird

$$(10)\qquad \varepsilon(P) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\Big[\frac{1}{b}\operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2}\Big],$$

1) M. G. Friedel, a. a. O.

wobei jetzt $b = \frac{P}{kT}$ ist. Das ist jetzt der Ausgangswert der DK., für eine starke Adhäsionswirkung also ε_2 und für die Adhäsionswirkung wie früher $\frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}$, da

$$\lim_{b=0}\left[\frac{1}{b}\operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2}\right] = \frac{1}{3} \tag{11}$$

ist.

Kommt nun ein Magnetfeld unter dem Winkel φ hinzu, dann setzen die beiden Wirkungen, von denen die eine die Teilchen in einer zu den Kondensatorplatten parallelen Lage festhalten, die andere sie in die Richtung φ zwingen will, sich zusammen zu einer Kraft K'

$$K' = \sqrt{\mu^2 H^2 + P^2 + 2\mu H P \cdot \sin\varphi} \tag{12}$$

oder

$$K' = \mu\sqrt{H^2 + \left(\frac{P}{\mu}\right)^2 + 2H\left(\frac{P}{\mu}\right)\sin\varphi} = \mu K, \tag{12a}$$

für deren Richtung α die Beziehung gilt:

$$\cos^2\alpha = \frac{\mu^2 H^2 \cdot \cos^2\varphi}{\mu^2 H^2 + P^2 + 2\mu H P \sin\varphi} = \frac{H^2}{K^2}\cdot\cos^2\varphi. \tag{13}$$

Im Falle der gleichzeitigen Wirkung beider Kräfte ergibt sich also die DK.:

$$\left\{\begin{aligned}\varepsilon(H,P) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\Big[&\Big(1 - \frac{3}{b_1}\operatorname{Ctg} b_1 + \frac{3}{b_1^2}\Big)\cos^2\alpha \\ &+ \frac{1}{b_1}\operatorname{Ctg} b_1 - \frac{1}{b_1^2}\Big],\end{aligned}\right. \tag{14}$$

wobei diesmal $b_1 = \frac{K'}{kT}$ ist. Die Differenz der Gleichungen (10) und (14) ist dann die gesuchte Änderung, die die DK. beim Anlegen eines magnetischen Feldes der Stärke H und der Richtung φ erfährt:

$$\left\{\begin{aligned}\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\Big\{&\Big(1 - \frac{3}{b_1}\operatorname{Ctg} b_1 + \frac{3}{b_1^2}\Big)\cdot\frac{H^2}{K^2}\cdot\cos^2\varphi \\ &- \Big[\Big(\frac{1}{b}\operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2}\Big) - \Big(\frac{1}{b_1}\operatorname{Ctg} b_1 - \frac{1}{b_1^2}\Big)\Big]\Big\}.\end{aligned}\right. \tag{15}$$

Diese Gleichung enthält nun aber zwei Unbekannte, μ und P. μ ist also exakt experimentell nur bestimmbar, wenn $P = 0$ ist. Nach dem Vorigen tritt aber, wenn die Schmelze nicht an den Platten adhäriert, Homöotropie ein, d. h. man muß

dann mit einer Randwirkung P rechnen, die zu den Platten senkrecht steht. Der Fall $P = 0$ ist danach nicht zu verwirklichen. Doch kommt man durch die folgende Betrachtung wenigstens zu einer Abschätzung von μ: Die bisherigen ohne Berücksichtigung der Adhäsion durchgeführten Rechnungen müssen ein zu kleines magnetisches Moment ergeben, und zwar um so mehr, je größer die Adhäsion in Wirklichkeit ist. So entstanden die Werte ((4) und (8)):

$$\mu_{\mathrm{I}} = 9{,}43 \cdot 10^{-17} \quad \text{und} \quad \mu_{\mathrm{II}} = 1{,}64 \cdot 10^{-15}.$$

Bei den vorliegenden Messungen (II) ist die Gegenwirkung der Adhäsion, gemessen an der Zeitdauer zwischen dem Abschalten des Magnetfeldes und der Einstellung des Ausgangswertes der DK., jedenfalls nur klein, so daß man also vom richtigen Wert wohl nicht allzuweit entfernt sein wird, wenn man mit

$$\underline{\mu = 4{,}6 \cdot 10^{-15}} \tag{16}$$

rechnet. Das sind $1{,}5 \cdot 10^{5}$ Bohrsche Magnetonen. Danach würde auch die Zahl der Moleküle in einem Element der nematischen Schmelzen ihrer Größenordnung nach in Übereinstimmung sein mit den Smekalschen Ansichten über die Größe der ungestörten Gitterblöcke im Kristall.

Was nun die physikalische Deutung der Gleichung (15) betrifft, so gibt das Glied

$$\left(1 - \frac{3}{b_1} \operatorname{Ctg} b_1 + \frac{3}{b_1^2}\right)$$

an, in welchem Grade die Einstellung der Teilchen der Richtung der resultierenden Kraft K entspricht. Die Abweichung von 1 (100 Proz.) ist eine Folge der Wärmebewegung.

Der Bruch $(H/K)^2$ ist gleich 1, wenn H gegen P so groß ist, daß die Richtungen von H und K zusammenfallen. Er wird um so kleiner, je mehr die Richtung von K von der von H abweicht, und erreicht schließlich den Wert Null, wenn K parallel zu den Platten verläuft, also H klein gegen P bzw. Null ist.

Die beiden ersten Glieder streben also in dem Maße dem Werte 1 zu, in dem die Richtung der Teilchen sich der des magnetischen Feldes nähert. Für ein hinreichend starkes Magnetfeld spielt auch die Abhängigkeit der resultierenden K von der Richtung φ des Feldes keine Rolle, so daß der Ver-

lauf von $\Delta\varepsilon$ mit der Feldrichtung dann gleich dem der Funktion $\cos^2\varphi$ wird.

Die Bedeutung des letzten Gliedes

$$\left[\left(\frac{1}{b}\operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2}\right) - \left(\frac{1}{b_1}\operatorname{Ctg} b_1 - \frac{1}{b_1^2}\right)\right]$$

der Gleichung (15) ist am leichtesten für den Fall eines sehr starken Magnetfeldes einzusehen. Für diesen Fall werden die beiden bereits besprochenen Glieder gleich Eins, also:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left\{\cos^2\varphi - \left[\frac{1}{b}\operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2}\right]\right\}. \tag{17}$$

Für $P = 0$ erhält man nun nach Gleichung (11):

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left\{\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right\}, \tag{18}$$

also wie früher:

$$\Delta\varepsilon_{(\varphi=0^0)} = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad \text{und} \quad \Delta\varepsilon_{(\varphi=90^0)} = -\frac{1}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2),$$

für ein großes P dagegen:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\cdot\cos^2\varphi, \tag{19}$$

also

$$\Delta\varepsilon_{(\varphi=0^0)} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad \text{und} \quad \Delta\varepsilon_{(\varphi=90^0)} = 0.$$

Das letzte Glied der Gleichung (15) verschiebt also die Kurven, die $\Delta\varepsilon$ für ein konstantes Magnetfeld in Abhängigkeit von der Feldrichtung darstellen, als Folge der Änderung des Ausgangswertes der DK. durch die Adhäsion parallel zur Ordinate.

Auch die Änderung der Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke durch die Adhäsion ist die erwartete. Durch Einsetzen verschiedener Werte für P wird der Charakter dieser Kurven in derselben Weise geändert, wie früher durch verschiedene Werte des magnetischen Momentes. Allerdings erreicht die geschweifte Klammer der Gleichung (15) für $\varphi = 0^0$ mit wachsender Feldstärke jetzt nicht mehr den Wert 1, sondern bleibt mit wachsendem P mehr und mehr darunter; das wirkt sich aber nur in der Bestimmung von $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ aus. Die Kurven der Fig. 6 sind daher zum besseren Vergleich in etwas verschiedenem Maßstabe gezeichnet, so daß der Sättigungswert überall 1 ist.

Um nun mit der Größe der Adhäsionswirkung eine Vorstellung verbinden zu können, ist es zweckmäßig, sie durch ein parallel zu den Platten verlaufendes Magnetfeld ersetzt zu denken. Dazu ist nur notwendig, P durch das magnetische Moment μ zu dividieren. $R = \frac{P}{\mu}$ gibt dann die Feldstärke dieses fiktiven Magnetfeldes in Gauss an.

Für die Bestimmung von P bzw. R aus den Versuchen ist nun noch zu berücksichtigen, daß — wie bei der Beschreibung des Meßkondensators bereits ausgeführt wurde — durch die zwischen den äußeren Zylinderflächen des Kondensators und dem Glasgefäß befindliche Schmelze eine stete zusätzliche Kapazitätsverkleinerung bedingt wird, die wohl von

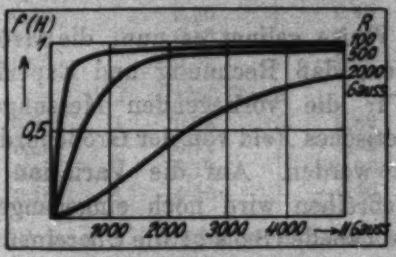


Fig. 6

der magnetischen Feldstärke, nicht aber von der Feldrichtung abhängig ist, also eine Verschiebung der Kurven für $\Delta\varepsilon$ als Funktion der Feldrichtung parallel zur Ordinate bewirkt. Wie Gleichung (15) zeigt, hat eine Änderung von P dieselbe Wirkung, während die Formänderung der Kurven mit P äußerst gering ist. Wenn man also die Randkapazitätswirkung durch eine Korrektur δ berücksichtigen will, so ergibt sich für diese aus dem Vergleich der gemessenen und der für ein bestimmtes P berechneten Werte die Beziehung:

$$\frac{\Delta\varepsilon(H, 0°) - \delta}{\Delta\varepsilon(H, 90°) - \delta} = \frac{f(P, H, 0_a)}{(f(P, H, 90°)}. \tag{20}$$

Decken sich nun nach Anbringung dieser Korrektur die berechneten und die gemessenen Werte von $\Delta\varepsilon$ für ein Magnetfeld H und verschiedene Feldrichtungen, so ist das aber noch keineswegs ein Beweis für die Richtigkeit der Wahl von P. Vielmehr würde sich für ein anderes P nach der Gleichung (20)

einfach ein etwas anderes δ ergeben, die Übereinstimmung zwischen den korrigierten und den jetzt berechneten Werten aber kaum schlechter sein. Eindeutig wird die Bestimmung von P erst durch eine zweite bei derselben Temperatur, aber einer anderen Feldstärke aufgenommene Kurve; denn es muß verlangt werden, daß der Quotient aus den korrigierten und den zugehörigen berechneten Werten nur von der Temperatur abhängig ist:

$$\frac{\Delta\varepsilon(Hi,\varphi)-\delta i}{f(P,Hi,\varphi)}=(\varepsilon_1-\varepsilon_2)=\text{const.} \tag{21}$$

Vergleich der Versuchsergebnisse mit der erweiterten Rechnung

Auf diese Weise gelingt es nun, die Größe der Kraft P so zu bestimmen, daß Rechnung und Experiment gut übereinstimmen. Für die vorliegenden Messungen (II) kann P durch ein magnetisches Feld von der Größenordnung 100 Gauss ersetzt gedacht werden. Auf die Variation der Werte für verschiedene Meßreihen wird noch eingegangen werden. Zunächst sollen die Tabellen 8 bis 11 die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zeigen.

In den Tabb. 8 und 9 sind die für $P = 1{,}83 \cdot 10^{-14}$ Dyne·cm oder $R = 50$ Gauss (Meßreihe 1) bzw. für $P = 3{,}66 \cdot 10^{-14}$ Dyne·cm oder $R = 100$ Gauss (Meßreihe 4) berechneten Werte von $f(H,\varphi)$ neben die beobachteten gestellt.

Tabelle 8

$R = 50$ Gauss (beob. bei 119,5° C)

H	200 Gauss		375 Gauss		725 Gauss		2900 Gauss	
φ	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
25°	0,42	0,42	0,51	0,51	0,57	0,57	0,62	0,62
30	0,38	0,35	0,49	0,44	0,50	0,50	—	0,55
35	0,28	0,29	0,37	0,37	0,42	0,42	0,47	0,47
45	—	0,20	—	0,24	0,27	0,27	0,30	0,30
60	0,01	0,01	—	0,08	0,03	0,05	0,05	0,06
70	−0,08	−0,07	−0,08	−0,07	—	−0,07	−0,07	−0,07
80	—	−0,12	—	−0,13	−0,14	−0,14	−0,16	−0,15
90	—	−0,14	—	−0,16	—	−0,17	−0,20	−0,18

Tabelle 9

R = 100 Gauss

φ	beobachtet: 119°	127,5°	132,5°	berechnet:
		H = 225 Gauss		
0°	0,67	—	—	0,66
35	0,28	—	—	0,28
60	0,056	—	—	0,054
		H = 375 Gauss		
0°	—	0,80	0,78	0,78
35	—	(0,49)	0,38	0,36
60	—	0,07	0,07	0,07
		H = 725 Gauss		
0°	0,84	0,84	0,84	0,84
35	0,42	0,50	0,45	0,46
60	0,10	0,13	0,08	0,10
90	−0,09	−0,09	−0,09	−0,09
		H = 2250 Gauss		
0°	0,88	0,88	0,88	0,88
35	0,53	0,52	0,52	0,53
60	0,13	0,12	(0,08)	0,12
90	−0,10	−0,10	−0,10	−0,10

Die Tabb. 10 und 11 zeigen weiter, wie gut konstant sich bei dieser Wahl von P die Werte von $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ nach Gleich. (21) ergeben.

Tabelle 10

H (Gauss)	$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ für 119,5° C
200	−0,110
375	−0,109
725	−0,111
2900	−0,111

Tabelle 11

H Gauss	$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ für ° C 119	127,5	132,5
225	−0,112	—	—
375	—	−0,091	−0,062
725	−0,111	−0,091	−0,062
2250	−0,112	−0,091	−0,062

Beachtenswert ist auch, wie gut die Werte von $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ für 119° C in den beiden Meßreihen übereinstimmen. Die

Werte der Tabellen 10 und 11 sind Absolutwerte. Die Anisotropie ist also sehr groß, ihre Abnahme mit steigender Temperatur in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen I.

Auch die Messungen I lassen sich nun durch die erweiterten Gleichungen gut darstellen. Wie zu erwarten war, ergibt sich hier für P ein viel größerer Wert, nämlich $7{,}3 \cdot 10^{-13}$ Dyne·cm oder $R = 2000$ Gauss. Tab. 12 zeigt die berechneten Werte

Tabelle 12

$R = 2000$ Gauss (beob. bei 0°)

H Gauss	beobachtet bei ° C						berechnet
	119	120	122	123	128	132	
600	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,14	0,08
1200	0,27	0,27	0,29	0,29	0,30	0,39	0,26
2400	0,60	0,59	0,56	0,57	0,56	0,62	0,58
3600	0,75	0,77	0,72	0,75	0,74	0,73	0,75
4600	0,83	0,83	0,81	—	0,80	0,83	0,83
5500	0,86	0,87	0,86	0,87	0,85	0,87	0,87
6800	0,91	0,91	0,91	—	0,91	0,91	0,91

von $f(H, P)$ neben den beobachteten. Ein Vergleich mit der von Ornstein[1]) berechneten Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung nicht schlechter ist.

Die Wirkung der Adhäsion auf die Struktur der nematischen Schmelzen, die man, wie die Möglichkeit des Ansatzes beweist, rein rechnungsmäßig ersetzen kann durch eine durch das ganze Präparat hindurch konstante, parallel zu den Platten wirkende Kraft, muß man sich in Wirklichkeit wohl so vorstellen, daß zu beiden Seiten die äußerste Schicht der Teilchen der Schmelze an den Platten festhaftet, und von dort sich eine im wesentlichen zu den Platten parallele Lagerung der Teilchen durch das ganze Präparat hindurch durchsetzt. Man muß also eine Kraftwirkung zwischen den Teilchen der Schmelze annehmen, derart, daß von einem einheitlich orientierten Gebiete auf die Umgebung eine orientierende Wirkung ausgeübt wird. Mit den Bedingungen der Rechnung ist diese Vorstellung wohl verträglich; denn das Sichdurchsetzen einer

1) L. S. Ornstein, a. a. O.

äußeren Richtkraft wie der magnetischen, insbesondere der Ausdruck[1])

$$A \cdot d\,\Omega \cdot e^{\frac{\mu}{kT} \cdot H \cdot \cos\varphi}$$

für die Zahl der Teilchen im räumlichen Winkel $d\,\Omega$ (φ der Winkel zwischen dem Feld und der Längsachse der Teilchen) bei bloßer Gegenwirkung der Wärmebewegung, wird dadurch kaum beeinflußt werden.

Der Mittelwert P, mit dem hier gerechnet wird, muß natürlich von der Dicke des Präparats abhängen und zwar in der Weise, daß er mit wachsendem Abstande kleiner wird. Messungen, bei denen soweit es möglich war — etwa 0,2 mm nach beiden Seiten vom normalen Abstand 0,75 mm — der

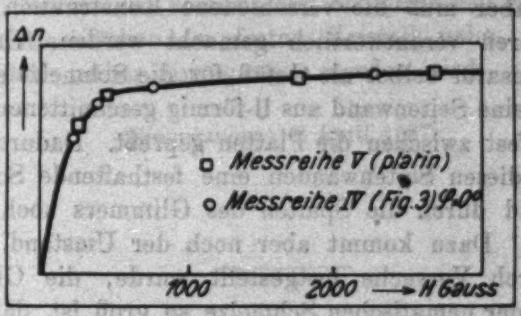


Fig. 7

Plattenabstand variiert wurde, ergaben denn auch Andeutungen in diesem Sinne. Bei den angeführten neuen Meßreihen 1 und 4 sowohl als auch bei den Messungen I war der Plattenabstand aber so angenähert gleich, daß die Variation von P dadurch nicht erklärt werden kann. Da optische Beobachtungen[2]) eine starke Abhängigkeit der Adhäsion von fremden Beimischungen bzw. Verunreinigungen ergeben haben, wurde der neue Meßkondensator schließlich platiniert. Doch änderte das an dem Verhalten der Schmelze nicht das geringste; vielmehr deckt sich diese Meßreihe (5) völlig mit der Meßreihe 4 (Fig. 7), bei der die mittlere Adhäsionswirkung einem zu den Platten parallelen Magnetfeld von 100 Gauss entsprechend

1) L. S. Ornstein, a. a. O.
2) M. G. Friedel, a. a. O.

gefunden wurde. Nun darf man wohl annehmen, daß auch die Beschaffenheit der Metallplatten Einfluß auf das Festhaften der äußersten Schicht hat, und zwar in dem Sinne, daß eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit die Adhäsion begünstigt. So wäre es zu verstehen, daß die erste Meßreihe mit den von der Herstellung her polierten Platten die kleinste Adhäsionswirkung zeigt, die Meßreihe 4 aber nach dem wiederholten Abschmirgeln der Platten eine größere. Auch die platinierten Flächen waren nicht sehr gut poliert und ein Nachpolieren wegen der Gefahr der Zerstörung des Platinüberzuges nicht angängig, so daß die mit der Meßreihe 4 übereinstimmende Adhäsionswirkung nicht wundernehmen kann. Für die größenordnungsmäßig abweichende Adhäsionswirkung bei den Messungen I aber muß die verschiedene Konstruktion der Meßkondensatoren verantwortlich gemacht werden. Damals war der Kondensator selbst als Gefäß für die Schmelze ausgebildet und dazu eine Seitenwand aus U-förmig geschnittenen Glimmerblättchen fest zwischen die Platten gepreßt. Dadurch war also auch vor diesen Seitenwänden eine festhaftende Schicht vorhanden und durch die Spalten des Glimmers noch besonders begünstigt. Dazu kommt aber noch der Umstand, daß, wie später durch Versuche festgestellt wurde, die Oberflächenspannung der nematischen Schmelze so groß ist, daß diese an Glimmerwänden heraufsteigt und sich dann über den Rand herauszieht, so daß schließlich der Raum zwischen den Kondensatorplatten gar nicht mehr gefüllt, sondern nur noch vor den Glimmerwänden unten und an den Seiten eine gut millimeterdicke Schicht vorhanden ist. Es ist klar, daß sich die mittlere Adhäsionswirkung unter solchen Umständen sehr groß ergeben muß.

Zusammenfassung

Die auf beliebig gerichtete Magnetfelder ausgedehnten Messungen ergeben, daß die Teilchen der Schmelze im feldfreien Zustand vornehmlich parallel zu den Kondensatorplatten orientiert sind.

Das führt zur Annahme einer aus optischen Untersuchungen bekannten Adhäsion der Teilchen der Schmelze auch in diesem Falle.

Dieser Adhäsionswirkung wird Rechnung getragen, indem in die Ornsteinschen Gleichungen eine durch die ganze Schicht hindurch konstante, parallel zu den Kondensatorplatten wirkende Kraft eingeführt wird.

Die so gewonnenen Gleichungen geben die vorliegenden wie auch frühere Messungen des Verfassers einheitlich und gut wieder.

Das magnetische Moment des p-Azoxyanisol ergibt sich zu etwa 10^5 Bohrschen Magnetonen, die dielektrische Anisotropie $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ in der Nähe des Schmelzpunktes zu $-0{,}112$ (119° C) und nimmt mit der Annäherung an den Klärpunkt stark ab.

Die aus dem magnetischen Moment folgende Größe der Elementarteilchen der nematischen Schmelze legt eine Analogie zu den Gitterblöcken im festen Kristall nahe, auf die an anderer Stelle näher eingegangen werden wird.

(Eingegangen 12. April 1927)

6. *Röntgenuntersuchungen an festem kristallinischem und anisotropflüssigem para-Azoxyanisol;*

von W. Kast

(II. Teil der Freiburger Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel IV und V)

Die anisotrope Schmelze, die p-Azoxyanisol zwischen 116 und 134° C aufweist, gehört zu den „nematischen“[1]) Schmelzen. Sie ist ein Aggregat von Elementen, in denen die Moleküle einander parallel liegen. Diese Elemente sind optisch und dielektrisch anisotrop[2]) und werden in einem Magnetfeld orientiert. Sie setzen sich aus etwa 10^5 Molekülen zusammen und zwar bleibt ihre Größe durch das ganze Existenzgebiet, der Schmelze hindurch konstant. Der beim Zusammenbrechen des Kristallgitters am Schmelzpunkt noch bleibende Zusammenhang der Moleküle in solchen Elementen wird erst bei einer zweiten kritischen Temperatur diskontinuierlich gelöst, im Gegensatz zur Boseschen „Schwarmtheorie“[3]), nach der sich solche innerlich gerichteten Gebiete nur als Folge der gegenseitigen Einwirkung der langgestreckten Moleküle bilden sollen und ihre Größe daher mit der Temperatur kontinuierlich abnehmen muß.

Der magnetische Richteffekt im Röntgenbild

Röntgenuntersuchungen solcher Schmelzen, wie sie von van der Lingen[4]) nach der Laueschen Methode und von Hückel[5]) nach der Debyeschen Methode bereits ausgeführt

1) M. G. Friedel, Ann. de phys. 18. S. 273. 1922.

2) R. Riwlin, Dissertation Utrecht 1923; L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. 74. S. 445. 1924; W. Kast, Ann. d. Phys. 83. S. 391. 1927.

3) P. Bose, Phys. Ztschr. 9. S. 708. 1908.

4) J. van der Lingen, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 913. 1913.

5) E. Hückel, Phys. Ztschr. 22. S. 561. 1921.

worden sind, ergeben in Übereinstimmung mit der obigen Auffassung keinerlei Andeutung von Kristallinterferenzen. Das Debyediagramm einer nematischen Schmelze gleicht völlig dem einer amorphen Flüssigkeit, wenn es auch auf andere Weise entsteht. Man muß wohl annehmen, daß jedes der Elemente der Schmelze zwei verwaschene Interferenzmaxima in der Senkrechten zur Richtung seiner Moleküle gibt, die dem Querabstand der Moleküle entsprechen. Infolge der ungeordneten Lage der Elemente setzen sich diese Maxima dann zu einem breiten Ring zusammen, der dem „amorphen Ring" gewöhnlicher Flüssigkeiten zu gleichen scheint. Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann muß eine Schmelze, deren Elemente durch ein Magnetfeld alle parallel gerichtet sind und zwar mit der Längsrichtung ihrer Moleküle parallel zu den magnetischen Kraftlinien, zwei verwaschene Maxima in der Senkrechten zur Feldrichtung geben, da dann dort die Maxima der einzelnen Elemente sämtlich zusammenfallen.

Um diese Folgerung experimentell zu prüfen, wurde eine Kamera gebaut, in der ein Tropfen p-Azoxyanisol mittels elektrischer Heizung während der Dauer der Aufnahme im nematischen Zustand erhalten und zugleich einem starken Magnetfeld senkrecht zur Richtung des Röntgenstrahlbündels ausgesetzt werden konnte. Die Kamera erfordert ein vertikales Strahlenbündel, das durch zwei Bleiblenden in einen kleinen elektrischen Ofen eintritt. Dieser wird gebildet von einem kurzen Kupferrohr (Fig. 1), das außen mit einer bifilaren Heizspule versehen ist und innen auf einem Kupferring eine Al-Folie trägt, auf die der zu bestrahlende Substanztropfen gebracht wird. Wegen der großen Oberflächenspannung der nematischen Schmelzen darf die Folie nicht konkav eingedrückt werden, weil die Schmelze sich dann in den dabei entstehenden Kniffen über den Rand der Folie herauszieht. Auf einer ebenen Folie dagegen breitet sie sich nicht aus, sondern bildet einen hinreichend dicken Tropfen. Das Öfchen sitzt auf dem Deckel eines messingenen Plattenkastens vom Format 6 × 6 cm, der Abstand von der obersten Blende bis zur Folie und von dort bis zur photographischen Platte beträgt jedesmal 30 mm. Zur Vermeidung störender Wärmeleitung besteht sowohl das Blendenrohr als auch die Mitte des Deckels des Plattenkastens

aus Bakelit.[1]) Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels eines Thermoelementes, das an der Unterseite des Kupferringes in dem Öfchen angelötet ist. Zur Erzeugung eines genügend starken Magnetfeldes sind die Polschuhe eines alten Hufeisenelektromagneten so zugefeilt, daß sie über den Plattenkasten bis an das Öfchen herangeschoben werden können. Infolge dieser Form der Polschuhe ist die magnetische Streuung sehr groß. Sie macht sich durch Ablenkung des Elektronenstrahles im Röntgenrohr und die Erwärmung der von den abgelenkten Elektronen getroffenen Röhrenteile sehr störend bemerklich.

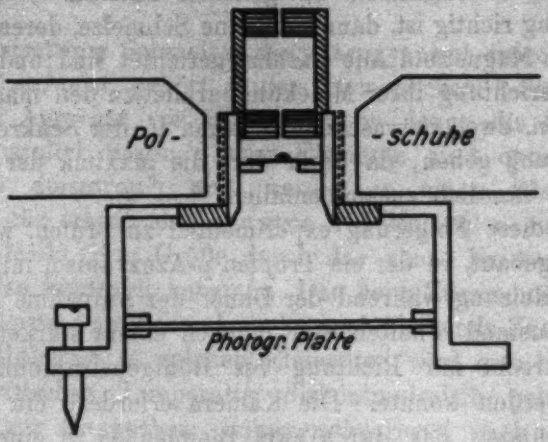


Fig. 1

Die Stromstärke in dem verwendeten, nach Art des Siegbahnschen gebauten Metallröntgenrohrs mit Cu-Antikathode darf daher bei den Aufnahmen mit Magnetfeld nicht über 10 Milliampere gesteigert werden bei einer Betriebsspannung von 30 Kilovolt. Trotzdem werden in zwei Stunden ausreichend exponierte Aufnahmen erhalten.

---

1) Das Bakelit wurde mir von der Bakelite G. m. b. H. Berlin auf Anfrage in Rundstab- und Plattenform in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Es bearbeitet sich etwa wie Bernstein und bleibt bis etwa 300° C ganz unverändert. Auch seine Isolationsfähigkeit ist gut, so daß es sich vorteilhaft zum Bau von Kondensatoren verwenden läßt, die so hohen Temperaturen auszusetzen sind, daß sich die Verwendung von Hartgummi verbietet. Der Firma sei auch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen vielmals gedankt.

Zwei solche Aufnahmen sind in den Figg. 2 und 3 (Taf. IV) reproduziert. Fig. 2 ist ohne Magnetfeld aufgenommen und zeigt den „amorphen Ring" genau wie die Hückelschen Aufnahmen. Auf Fig. 3 ist der Ring in einem Magnetfeld von etwa 3000 Gauss gemäß der Erwartung in zwei Teile senkrecht zu der durch einen Pfeil gekennzeichneten Richtung des Magnetfeldes aufgespalten. Dadurch ist die Einstellung der Teilchen einer nematischen Schmelze im Magnetfeld erstmalig direkt nachgewiesen.

Debye[1]) spricht anläßlich des Fehlens des elektrischen Effektes bei paramagnetischen Dipolgasen, bei denen elektrisches und magnetisches Moment nicht aufeinander senkrecht stehen, sowie anläßlich des negativen Ausfalles des Szivessyschen[2]) Versuches, die nach der Bornschen Dipoltheorie bei magnetischer Richtung einer anisotropen Schmelze zu erwartende freie elektrische Ladung nachzuweisen, die Vermutung aus, daß man sich die paramagnetische Einstellung vielleicht nicht so konkret als Einstellung der Moleküle selbst vorstellen dürfte. Diese Vermutung wird für die nematischen Schmelzen durch diese Aufnahmen widerlegt. Wenn also die Szivessysche Versuchsanordnung als geeignet gelten darf, eine eventuell entstehende freie Ladung nachzuweisen, dann spricht der negative Ausfall seines Versuches jedenfalls gegen die Bornsche Dipoltheorie und für die oben skizzierte „Kristalltheorie". Denn nach dieser Vorstellung ist kein elektrischer Effekt bei der Einstellung der nematischen Elemente zu erwarten.[3])

Eine weitere Bedeutung haben die Aufnahmen insofern, als sie eine Möglichkeit bieten, die Vorstellungen der „Kristalltheorie" bezüglich des magnetischen Richtungsvorganges nachzuprüfen.[4]) Das Verhältnis der Intensitäten des Ringes in der Richtung des magnetischen Feldes und senkrecht dazu ist nämlich ein unmittelbares Maß für den Grad der Vollständigkeit der magnetischen Orientierung. Auf Fig. 3 ist die Intensität des Ringes in der Richtung des Feldes bereits Null.

1) P. Debye, Ztschr. f. Phys. 36. S. 300. 1926.
2) G. Szivessy, Ztschr. f. Phys. 34. S. 474. 1925.
3) L. S. Ornstein, Ztschr. f. Phys. 35. S. 394. 1926.
4) Diesen Hinweis verdanke ich Hrn. Prof. Ornstein.

Das bedeutet, daß in bester Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen des Verfassers[1]) die Einstellung der Teilchen bei 3000 Gauss schon merklich vollständig ist. (Aufnahmen bei geringeren Feldstärken und ihre photometrische Auswertung sind in Aussicht genommen.)

Der Zusammenhang der Teilchen der nematischen Schmelzen mit den festen Kristallen

Die Aufnahmen van der Lingens ergaben keinen Unterschied des Röntgenbildes eines in gewöhnlicher Weise aus der nematischen Schmelze auskristallisierten Präparates p-Azoxyanisol und eines anderen, bei dessen Herstellung die Schmelze bis zum Erstarren einem starken Magnetfeld ausgesetzt blieb. Obgleich es also danach den Anschein hat, als ob zwischen der Lage der Teilchen der nematischen Schmelze und der der festen Kristalle kein Zusammenhang besteht, wurden der Wichtigkeit des Problemes wegen hier noch einmal derartige Untersuchungen angestellt, und zwar nach der Debyeschen Methode in einer Kamera von 38 mm Radius mit Cu-K-Strahlung.

Fig. 4 (Taf. IV) zeigt das Bild eines aus Kristallpulver gepreßten Stäbchens. Das für alle organischen Substanzen vom Benzol angefangen typische Fehlen von Ringen größerer Radien, das wohl durch den Aufbau der Moleküle bedingt ist, ist hier ganz besonders scharf ausgeprägt. Auf Grund dieses Bildes und einer Drehaufnahme eines einzelnen Kristalles um die b-Achse (Fig. 5, Taf. IV) (p-Azoxyanisol kristallisiert monoklin mit $\beta = 107^{\circ}34'$ nach Groth), kann eine quadratische Form aufgestellt werden mit den Kantenlängen $a = 10{,}18$, $b = 7{,}74$, $c = 16{,}72$ Ångströmeinheiten. Aus dem nach der Schwebemethode zu 1,348 bestimmten spezifischen Gewicht folgt dann für die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle die Zahl 4,00. Das Achsenverhältnis weicht danach mit $1{,}32:1:2{,}21$ erheblich von dem von Groth angegebenen $1{,}87:1:1{,}86$ ab, während der Wert für β bestätigt wird. Dieses Ergebnis sei hier vorläufig mitgeteilt; auf eine genaue Bestimmung der Kristallstruktur wurde im Rahmen dieser Arbeit kein Wert gelegt.

1) W. Kast, a. a. O.

Wird das Stäbchen dagegen nicht aus Kristallpulver gestopft, sondern in einem Messingröhrchen gegossen und dann herausgestoßen, dann zeigt sich ein ganz anderes Bild. Fig. 6 (Taf. V) stellt eine Aufnahme eines solchen, in einem Röhrchen von etwa 1 mm Weite gegossenen Stäbchens dar. Die Ringe sind jetzt nur noch in den beiden seitlichen Quadranten ausgebildet als Folge der Wirkung der Rohrwandung auf die Wachstumsrichtung der festen Kristalle. Sehr interessant ist die Gegenüberstellung dieser Aufnahme mit dem Drehdiagramm eines einzelnen Kristalles um die *c*-Achse (Fig. 7, Taf. V). Auch hier liegen die Reflexe alle innerhalb eines horizontalliegenden Doppelkegels, und sogar der Kegelwinkel ist derselbe. Zugleich zeigt der kleine Schichtlinienabstand auf diesem Diagramm die Länge der *c*-Achse an. Aus dem Vergleich der beiden Aufnahmen folgt unmittelbar, daß die Kristalle in dem Röhrchen vorwiegend mit der *c*-Achse parallel zur Rohrachse wachsen. Doch ist diese Einstellung natürlich nicht streng ausgeprägt. Auch eine Drehaufnahme eines Kristalles um die von der *c*-Achse nur etwa 17° abweichende Senkrechte auf der *a*, *b*-Ebene zeigt keine Reflexe, die außerhalb des Doppelkegels der Fig. 6, Taf. V fallen.

Fig. 8 (Taf. V) ist das Röntgenbild eines Stäbchens, das in demselben Röhrchen gegossen wurde, aber bis zum Erstarren einem starken, zur Rohrachse parallelen Magnetfeld ausgesetzt war. Das Bild ist von dem anderen wenig verschieden und zeigt deutlich den überwiegenden Einfluß der Rohrwandung. Deshalb wurde nun ein Messingrohr von etwa 10 mm Weite mit flüssigem p-Azoxyanisol gefüllt und genau wie das vorige im Magnetfeld erstarren lassen. Das Röntgenbild der Fig. 9 (Taf. V) wurde dann an einem Stäbchen erhalten, das aus der Mitte dieses Zylinders herausgeschnitten war. Dieses Bild zeigt nun ganz deutlich eine Orientierung der Kriställchen. Die Debyekreise sind zu Punkten aufgelöst, d. h. jede Fläche kommt nur in ganz bestimmten Stellungen zur Reflexion. Die geringe Verwaschung der Interferenzpunkte in einer schmalen Zone in der Horizontalen des Bildes läßt aber selbst in der Mitte des dicken Rohres noch einen Einfluß der Rohrwandung auf die Wachstumsrichtung der Kristalle erkennen. Abgesehen davon liegen die Kristalle hier

aber alle parallel und natürlich so, daß die Moleküle parallel zur Achse angeordnet sind. Man kann also aus dieser Aufnahme auch auf die Lage der Moleküle zu den Kristallachsen schließen. Vorläufige Versuche zeigen, daß die Richtung der Moleküle mit der a, b-Ebene einen Winkel bildet, der den rechten Winkel um etwa den doppelten Betrag überschreitet wie der Winkel β.

Jedenfalls aber ist bewiesen, daß aus einer orientierten nematischen Schmelze auch ein orientiertes polykristallines Präparat entsteht. Die Kriställchen sind dabei anscheinend sehr klein. Das Präparat ist geradezu sandig. Zugleich erscheint auch der negative Ausfall der Versuche von van der Lingen, erklärt durch die starke störende Wirkung der Wandungen, von denen das Präparat eingeschlossen ist. Denn van der Lingen benutzte Präparate von nur $^1/_2$ mm Dicke.

Schon der umgekehrte Zusammenhang, der in der Beobachtung Lehmanns[1]) zum Ausdruck kommt, daß unter dem Polarisationsmikroskop die kristallinische und die nematische Phase das gleiche Aussehen zeigen, also den festen Kristallen in der anisotropen Schmelze homogene Gebiete entsprechen, legt die Vermutung einer Analogie zwischen den Elementen der nematischen Schmelzen und den ungestörten Gitterblöcken der Kristalle nahe, die nun durch diese Röntgenuntersuchungen erheblich an Sicherheit gewinnt.

Auch ein fester Kristall ist nämlich aus Elementen von den gleichen Dimensionen aufgebaut. Das ist das Ergebnis von Untersuchungen über die Schärfe der Röntgenspektrallinien.[2]) Danach kann ein noch so gut ausgebildeter Kristall im allgemeinen nicht in seiner ganzen Ausdehnung durch eine bloße sehr häufige Parallelverschiebung der Elementarzelle entstanden gedacht werden. Eine solche translatorische Identität gilt vielmehr nur in kleinen, ungefähr 10^6 Moleküle umfassenden Bereichen, die in *fast* genau gleicher Orientierung den ganzen Kristall mosaikartig aufbauen.

Man kann sich nun die nematische Phase als eine Zwischenform zwischen der kristallinisch-festen und der amorph-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. S. 525. 1890.
2) H. Mark, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925.

flüssigen in dem Sinne vorstellen, daß bei Verbindungen eines ganz bestimmten chemischen Types, der durch eine lange, wenig verzweigte Form der Moleküle charakterisiert ist, am Schmelzpunkt wohl das Kristallgitter, aber damit noch nicht jeder Zusammenhang zwischen den Molekülen gelöst wird. Vielmehr scheinen dann jedesmal *die* Moleküle, die vorher einen ungestörten Gitterblock gebildet haben, also im festen Zustand bereits durch eine gewisse Zusammengehörigkeit ausgezeichnet waren, noch in bloßer paralleler Lage verknüpft zu bleiben und so die Elemente der nematischen Schmelze zu bilden. Man kann diese Elemente dann wohl eine Art Kristalle nennen, natürlich nicht im Sinne eines regelmäßigen gitterartigen Aufbaues, aber doch in dem Sinne eines kristallähnlichen Zusammenhanges ihrer Moleküle, der erst bei einer zweiten, höheren Temperatur diskontinuierlich gelöst wird. Es ist klar, daß daraus der Zusammenhang zwischen der Orientierung der nematischen und der kristallinischen Elemente (Mosaikkristalle) notwendig folgt, der nun in beiden Richtungen des Überganges nachgewiesen ist.

Die andere, „smektische“[1]) Form des mesomorphen Zustandes ist entsprechenden Untersuchungen nicht zugänglich, da auf sie ein magnetisches oder elektrisches Feld keine Richtwirkung ausübt. Sie fügt sich aber dem Rahmen einfach ein als eine Form höherer Symmetrie, indem dort die Moleküle in den Elementen nicht nur parallel, sondern noch wenigstens in einer Dimension regelmäßig angeordnet sind. Das macht sich geltend in einer starken Anomalie der Oberflächenspannung in einer Richtung und auch im Röntgenbild, das nach de Broglie und Friedel[2]) drei scharfe Interferenzen zeigt, die den drei ersten Ordnungen der einen durch die Länge der Moleküle gegebenen Periode entspricht. Diese über die parallele Anordnung der Moleküle hinausgehende Ordnung wird bei einer ganz bestimmten Temperatur ebenfalls diskontinuierlich zerstört, wobei dann die Substanz häufig erst in die nematische Form oder aber auch direkt in die amorphe Form übergeht. Interessant ist übrigens noch die Tatsache,

1) M. G. Friedel, a. a. O.
2) M. de Broglie u. M. G. Friedel, Compt. rend. 176. S. 738. 1923.

die Friedel in der zitierten Abhandlung über den mesomorphen Zustand der Materie erwähnt, daß die Skala der vier möglichen Zustände der Materie: kristallinisch → mesomorph I (smektisch) → mesomorph II (nematisch) → amorph nicht nur mit steigender Temperatur durchlaufen wird, sondern gelegentlich auch beim Lösen geeigneter Substanzen mit wachsendem Wasserzusatz beobachtet wird.

Zusammenfassung

Das Röntgenbild der magnetisch gerichteten nematischen Schmelze des p-Azoxyanisols besteht aus zwei verwaschenen Interferenzmaximen in der Senkrechten zur Feldrichtung. Es findet in der Orientierung der Elemente der Schmelze mit der Längsrichtung ihrer parallelen Moleküle parallel zu den Kraftlinien seine volle Erklärung.

Das Röntgenbild eines polykristallinen Präparates, das unter möglichster Vermeidung des Einflusses der Gefäßwand auf die Wachstumsrichtung der Kristalle aus einer magnetisch orientierten Schmelze gewonnen ist, zeigt eine vollständige Orientierung der Kriställchen.

Da aus optischen Beobachtungen der entsprechende Zusammenhang beim entgegengesetzten Übergang bereits bekannt ist, und die Zahl der Moleküle eines Elementes einer nematischen Schmelze nach anderen Untersuchungen des Verfassers[1]) mit der Zahl der Moleküle in einem ungestörten Gitterbereich eines Kristalles übereinstimmt, wird die Ansicht vertreten, daß zwischen den Mosaikteilchen eines Kristalles und den „Schwarmkristallen" einer nematischen Schmelze (bzw. einer mesomorphen Schmelze überhaupt) ein genetischer Zusammenhang besteht.

1) W. Kast, a. a. O.

(Eingegangen 12. April 1927)

7. *Untersuchung einiger wäßriger Elektrolytlösungen nach der Fürthschen Ellipsoidmethode;*

von R. Pechhold

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag)

§ 1. Ziel der Untersuchung

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten versucht worden, eine Theorie der Elektrolytlösungen auf Grund der elektrischen Kraftwirkungen zwischen den Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels aufzustellen.[1]) Hierbei hat es sich gezeigt, daß ein inniger Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten einer solchen Lösung und ihrer Konstitution besteht, so zwar, daß es möglich ist, aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen wichtige Rückschlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen.

Es sind daher auch zahlreiche Versuche unternommen worden, bei Elektrolytlösungen die DEK. in Abhängigkeit von ihrer Konzentration zu messen.[2]) Trotz unleugbarer großer Erfolge dieser Untersuchungen muß man doch sagen, daß sie alle bisher das Problem nur unvollkommen zu lösen vermochten. Der Grund hierfür liegt erstens darin, daß fast alle verwendeten Methoden Kapazitätsmethoden sind, d. h. sie suchen die DEK. durch Bestimmung der Kapazität eines mit dem betreffenden Dielektrikum gefüllten Kondensators zu messen. Nun ist es klar, daß alle diese Methoden, wenn das Dielektrikum auch eine Leitfähigkeit besitzt, nur dann erfolgreich sein können, wenn nicht in konstanten Feldern, sondern mit

1) In erster Linie handelt es sich hier um die Arbeiten von Debye und Hückel und von Bjerrum; zusammenfassende Darstellungen und Literaturübersicht: E. Hückel, Erg. der ex. Naturwissenschaften 3. 1924; N. Bjerrum, Erg. d. exakt. Naturw. 5. 1926.

2) Literaturübersicht bei O. Blüh, Phys. Ztschr. 27. S. 226. 1926.

Wechselfeldern operiert wird, deren Frequenz so gewählt ist, daß die Relaxationszeit des Kondensators gegenüber der Schwingungsdauer τ der elektrischen Schwingung groß ist.

Man kann leicht ableiten, daß sich die Relaxationszeit ϑ durch die Lichtgeschwindigkeit c, die Leitfähigkeit σ und die DEK. ε der untersuchten Substanz durch die Formel

$$\vartheta = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma c^2}$$

ausdrückt. Soll die Messung noch durchführbar sein, so muß ϑ mindestens die Größenordnung $\tau/2$ haben, oder als Maximum für die Wellenlänge der zu der elektrischen Schwingung gehörigen elektromagnetischen Welle ergibt sich

$$\lambda_m = \frac{\varepsilon}{2\pi\sigma c}. \tag{1}$$

Man sieht, daß λ_m cet. par. der Leitfähigkeit der Substanz verkehrt proportional ist. Für wäßrige Lösungen kann ε annähernd gleich 80 gesetzt werden und man findet beispielsweise für eine konzentriertere Elektrolytlösung $\sigma = 0,1\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die Wellenlänge der zu verwendenden Schwingung als oberen Grenzwert etwa 5 cm.

Nun muß man doch im allgemeinen erwarten, daß die DEK. einer jeden Substanz eine Abhängigkeit von der Frequenz aufweist, steht doch die DEK. nach der Maxwellschen Theorie in unmittelbarer Beziehung zum Brechungsquotienten. Es ist daher durchaus verfehlt, wie es in der Literatur fast regelmäßig sich findet, von DEK. einer Substanz schlechthin, ohne Angabe über die Frequenz zu sprechen, und zu erwarten, daß Messungen mit verschiedener Frequenz dieselben Werte ergeben werden, ganz ebenso wie es verfehlt wäre, von dem Brechungsexponenten einer Substanz schlechthin, ohne Angabe der Farbe zu sprechen, auf die er sich bezieht. Daß auch im Gebiete der langen elektrischen Wellen eine solche Abhängigkeit der DEK. von der Wellenlänge besteht, ist einerseits durch die Arbeiten von Debye[1]) über die anomale Dispersion in Dipolsubstanzen theoretisch begründet worden, andererseits bestehen

1) Vgl. P. Debye, „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften", Bd. 5 d. Handb. d. Radiologie", Leipzig 1924.

auch experimentelle Hinweise hierauf; so hat z. B. Errera[1]) die DEK. einer gealterten V_2O_5-Lösung von 1,2 Promille in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht und findet, daß dieselbe von $\lambda = 1008$ m bis $\lambda = 298$ m von $\varepsilon = 392$ bis $\varepsilon = 125$ abnimmt. Ferner untersuchten Fürth und Blüh[2]) dieselbe bei einer Wellenlänge von 70 cm und fanden $\varepsilon = 88$, diese Substanz zeigt also in dem betrachteten Wellengebiet eine sehr große Dispersion; ferner haben zahlreiche Forscher an Wasser und an wäßrigen Lösungen im Wellengebiet von etwa 100 bis 20 m ausgesprochene Bandenspektren aufgefunden.[3])

Aus dem obigen geht hervor, daß man zur einwandfreien Erforschung einer Lösung in bezug auf ihre DEK. im Gebiete der langen elektromagnetischen Wellen eine Methode verwenden muß, die im Gegensatz zu den Kapazitätsmethoden innerhalb eines sehr weiten Frequenzbereiches bis herab zu sehr langsamen Schwingungen des technischen Wechselstromes unabhängig von der Leitfähigkeit der Lösung die Messung ihrer DEK. gestattet. Dies ist im Prinzip mit Hilfe der sogenannten Kraftwirkungsmethoden möglich, die darauf beruhen, daß die Kraft eines elektrischen Feldes auf einen in dem zu untersuchenden Dielektrikum befindlichen Körper zur Messung gelangt, woraus sich dann auf die DEK. des Dielektrikums schließen läßt. Da diese Kraft im allgemeinen von den DEK. des Körpers und des umgebenden Mediums und von den Leitfähigkeiten dieser beiden Substanzen abhängen wird, muß die zu wählende Anordnung so beschaffen sein, daß man diese vier Größen einzeln in Evidenz setzen kann.

Diese Bedingung ist bei der von Fürth[4]) angegebenen Ellipsoidmethode erfüllt, wo sie sich rechnerisch vollständig erfassen lassen, im Gegensatz zu anderen älteren, auf einem ähnlichen Prinzip beruhenden Methoden. Das Prinzip der Methode ist das folgende:

Ein aus zwei parallelen, vertikalen Metallplatten gebildeter

---

1) J. Errera, Koll.-Ztschr. 31. S. 58, 1922; 32. S. 157 u. 373. 1923.

2) R. Fürth u. O. Blüh, Koll.-Ztschr. 34. S. 259. 1924.

3) U. a. R. Colley, Phys. Ztschr. 10. S. 471 u. 657. 1909; 11. S. 324. 1910; R. T. Lattey, Phil. Mag. 41. S. 829. 1911; R. Weichmann, Phys. Ztschr. 22. S. 535. 1921; G. Mie, Phys. Ztschr. 27. S. 792. 1926.

4) R. Fürth, Ztschr. f. Phys. 22. S. 98. 1924.

Plattenkondensator wird mit der Flüssigkeit, deren DEK. bestimmt werden soll und die eine beliebige Leitfähigkeit haben kann, gefüllt. Zwischen den Platten ist an einem dünnen Faden ein aus einer beliebigen festen Substanz hergestelltes abgeplattetes Rotationsellipsoid eingehängt derart, daß seine Rotationsachse horizontal steht und mit der Feldrichtung einen Winkel ϑ einschließt. Legt man nun an die Platten ein konstantes oder Wechselpotential an, das im Kondensator ein elektrisches Feld von der Stärke E erzeugt, so wird auf das Ellipsoid ein Drehmoment D ausgeübt, das die Rotationsachse senkrecht auf die Plattenebenen zu stellen sucht, vom Betrage

$$D = E^2 \cdot A \cdot \sin 2\vartheta \cdot \varepsilon, \tag{2}$$

worin ε die DEK. der Flüssigkeit bezeichnet und A eine Größe ist, die von der geometrischen Gestalt des Ellipsoids und von den Leitfähigkeiten desselben und der Flüssigkeit, nicht aber von der DEK. der Ellipsoidsubstanz abhängt. Da man diese Größen leicht experimentell bestimmen kann, ist man also imstande, durch Messung des Drehmomentes D die DEK. der zu untersuchenden Flüssigkeit zu bestimmen, was durch Beobachtung des Drehungswinkels α ermöglicht ist, um den sich das Ellipsoid unter der gleichzeitigen Wirkung des Feldes und der Torsion des Aufhängefadens aus seiner Ruhelage dreht.

Für den Fall, daß die Flüssigkeit ein Elektrolyt und das Ellipsoid ein Metall ist, so daß die Leitfähigkeit des letzteren gegenüber der ersteren groß ist, vereinfacht sich die Beziehung (2) insofern, als A dann nur noch von den Dimensionen des Ellipsoids abhängt und daher für einen gegebenen Apparat eine Konstante ist. Hat man also den Apparat einmal mit einer geeigneten Eichsubstanz geeicht (zweckmäßigerweise mit Luft $\varepsilon = 1$), dann kann man aus den gemessenen Drehwinkeln α sofort die zugehörigen ε berechnen.

Da die Formel (2) nur E^2 enthält, sieht man, daß man sie auch für Wechselfelder anwenden kann; statt E^2 hat dann das Quadrat der Effektivspannung E_{eff}^2 zu treten. Die Frequenz des Wechselfeldes geht in die Formel nicht ein, so daß man also innerhalb des Geltungsbereiches der Formel mit beliebigen Frequenzen arbeiten kann, wie wir es schon gefordert haben. Praktisch hat man bei Versuchen mit Elektrolyten als untere

Grenze jene Frequenz zu betrachten, unterhalb derer die während einer Halbperiode an den Elektroden und am Ellipsoid abgesetzten Zersetzungsprodukte der Elektrolyse nicht in der nächsten Halbperiode wieder rückgebildet werden.[1]) Der Gültigkeitsbereich der Formel (2) erstreckt sich über das gesamte Frequenzgebiet, in dem die Vorgänge im Kondensator noch quasistationär sind. Daraus folgt praktisch auch ein oberer Grenzwert für die zu verwendende Frequenz bis zu Wellen, deren Wellenlänge schon merklich der Größenordnung der Plattendimensionen nahe kommen. Für die im folgenden beschriebene Apparatur dürfte sich der brauchbare Frequenzbereich von 50 bis $5 \cdot 10^7$ Perioden/Sek. erstrecken, also über etwa 20 Oktaven elektrischer Schwingungen.

Mit der oben beschriebenen Methode hat bereits vor einiger Zeit Fürth[2]) einige provisorische Messungen an Elektrolytlösungen in Wasser angestellt, deren Resultate im wesentlichen so lauten, daß mit wachsender Konzentration die DEK. einer NaCl-Lösung zunächst abnimmt, dann durch ein Minimum hindurchgeht und hierauf wieder ansteigt, und zwar bis zu Werten, die höher sind als die DEK. des Lösungsmittels. Ferner zeigten seine Messungen eine scheinbare Abhängigkeit der gemessenen DEK. von der angelegten Spannung. Auf die nähere Besprechung dieser Ergebnisse und ihre Beziehung zu den eigenen Messungsresultaten und zu denen der anderen Autoren, die mit anderen Methoden gearbeitet haben, kommen wir später im § 3 eingehend zurück.

Es erschien nun wünschenswert, mit der Ellipsoidmethode, welche, wie wir oben gezeigt haben, alle Bedingungen zur Untersuchung der DEK. von Elektrolyten erfüllt, die Fürthschen Messungen zu wiederholen, und zwar mit einer verbesserten Anordnung, die gewisse Fehlerquellen der ersten Methode vermeidet, und sie auf ein größeres Material auszudehnen. Auf eine freundliche Anregung und mit Unterstützung von Hrn. Fürth habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen

---

1) Hierbei ist stillschweigend vorausgesetzt, daß durch geeignete Maßnahmen die Polarisation der Elektroden durch die Ionen der Lösung so weit herabgedrückt ist, daß keine Fehler durch „Polarisationskapazität" eintreten. Vgl. S. 440, Anm. 1.

2) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

und zwar zunächst, um eine möglichst große Annäherung an den statischen Fall zu gewinnen, mit einer sehr kleinen Frequenz, nämlich mit 50 Perioden/Sek.

Die Untersuchung mußte in diesem Stadium aus äußeren Gründen unterbrochen werden, soll aber in nächster Zeit auf weitere Substanzen ausgedehnt und vor allem mit Verwendung höherer Frequenzen in einem möglichst großen Frequenzintervall wiederholt werden.

§ 2. Beschreibung der Versuchsanordnung

Wir gehen nun an die Beschreibung der verwendeten Apparatur, deren Gesamtansicht die Fig. 1 darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus den folgenden Teilen:

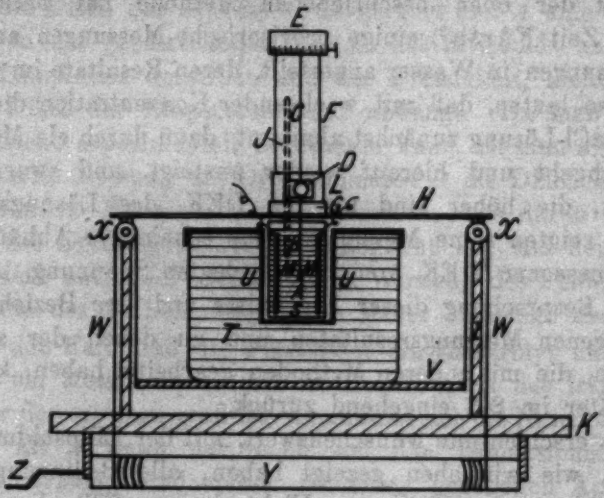


Fig. 1

a) der Aufhängevorrichtung mit dem Ellipsoid,
b) dem Kondensator mit den zugehörigen Teilen,
c) der optischen Einrichtung zur Ablesung der Beobachtungen,
d) der elektrischen Anordnung.

a) Aus der Formel (29) der bezogenen Abhandlung von Fürth[1]) geht hervor, daß cet. par. das Drehmoment auf das Ellipsoid um so größer ist, je größer das Verhältnis seiner

1) R. Fürth, Ztschr. f. Physik 22. S. 106. 1924.

Achsen ist, d. h. je stärker abgeplattet es ist, je mehr es also das Aussehen einer flachen Scheibe besitzt. Dennoch wäre es, selbst bei einem sehr großen Achsenverhältnis verfehlt, das Ellipsoid durch eine ebene Kreisplatte ersetzen zu wollen, da sonst an dem Aufhängekörper ganz andere Randbedingungen herrschen und das Drehmoment nicht mehr der Formel (2) genügen würde. Ferner wird bei gleichem Drehmoment der Winkel α um so größer sein, je kleiner das Torsionsmoment des Aufhängefadens ist, d. h. je dünner und länger er ist; dazu muß aber, damit der Faden das Gewicht des Ellipsoids aushält, dieses selbst möglichst klein gewählt werden. Die genaue Diskussion ist a. a. O. dargestellt.

Die Messungen von Fürth[1]) wurden mit einem Ellipsoid aus Nickel ausgeführt. Da es nicht ausgeschlossen schien, daß an der Grenzfläche Nickel–Elektrolyt beim Stromdurchgang Polarisation eintritt, die die Messung verfälschen könnte, wurde das Ellipsoid aus Platin hergestellt, und zwar gelang es nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen, einen annähernd ellipsoidförmigen Körper aus Platin durch Schleifen auf der Drehbank mit Hilfe genau gebohrter Messingschleifringe und feinem Schmirgelpulver anzufertigen. Die Dimensionen des erhaltenen Ellipsoids waren: doppelte Rotationsachse $2a = 0{,}02$ cm, doppelte zweite Achse $2b = 0{,}8$ cm, das Achsenverhältnis also $x = b/a = 40$. Das Gewicht des Körpers betrug 0,135 g. Aus den geometrischen Dimensionen erhält man mit Benützung des bekannten spezifischen Gewichts des Platins, das Gewicht 0,143 g. Die kleine Differenz zeigt, daß die Ellipsoidgestalt annähernd erreicht ist. Um die störenden Polarisationserscheinungen sicher zu beseitigen, wurde ferner nach erfolgter Aufhängung das Ellipsoid mit Platinmohr elektrolytisch in bekannter Weise gut überzogen.

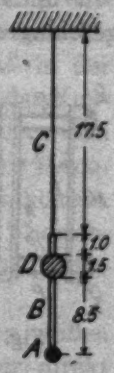


Fig. 2

Das Ellipsoid *A* wurde mit einer Spur Acetonkitt am unteren Ende einer dünnen Glaskapillare *B* von 11 cm Länge angebracht, die wiederum, wie Fig. 2 zeigt, an einem Quarzfaden *C* von 17,5 cm Länge und 0,0017 cm Durchmesser befestigt war. Auf der Glaskapillaren war zur bequemen opti-

1) R. Fürth, Physikal. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

schen Ablesung des Ausschlagswinkels ein dünner Spiegel D von 15 mm Durchmesser angebracht, der durch Versilbern eines mikroskopischen Deckglases gewonnen worden war, und zwar derart, daß die Spiegelebene mit der Rotationsachse des Ellipsoids einen Winkel von annähernd 45° einschloß. Das ganze an dem Quarzfaden angehängte System wog insgesamt 0,215 g, so daß der Quarzfaden eine Belastung von etwa 240 kg/cm² auszuhalten hatte. (Die Zerreißfestigkeit des Quarzes beträgt etwa 1500 kg/cm².) Der Quarzfaden war in seinem oberen Ende an einem Torsionskopf (E der Fig. 1) aus Messing befestigt, der auf ein Glasrohr F von 5 cm Durchmesser aufgesetzt war. Das Glasrohr fußte in einer Messingfassung G (Fig. 1), die auf einer Eternitplatte H aufgeschraubt war. Die Eternitplatte ruhte auf den zwei Seitenbrettern I, die mit der Grundplatte K fest verbunden waren. Die Platte H hatte natürlich unterhalb der Fassung G einen entsprechenden kreisförmigen Ausschnitt, um das Drehsystem und den Faden hindurchführen zu können. Zwei Teile L des Mantels von G waren kreisförmig ausgeschnitten und die Öffnungen mit Glasplatten verschlossen, um durch dieselben den Spiegel des Drehsystems beobachten zu können. Die Teile selbst waren abnehmbar eingerichtet, um das System leicht zugänglich zu machen. Mit Hilfe dieser Einrichtung war das Drehsystem leicht zu montieren, vor Erschütterung durch Luftzug geschützt und gegen das Feld einstellbar.

b) Der Kondensator wurde nach verschieden fehlgeschlagenen Versuchen schließlich aus zwei Glasplatten M von 9 × 9 cm Größe hergestellt, die auf der Innenseite mit einer 0,01 mm starken Pt-Folie N bedeckt waren (Fig. 3). Sie waren an den vier Ecken durchbohrt, durch die Bohrungen waren passende Glasstäbe O durchgesteckt, über die je 3 cm lange Glasrohrstücke P geschoben waren. Diese letzteren hatten die Aufgabe, die Platten in dem konstanten Abstand von 3 cm voneinander zu halten, und gleichzeitig die Platinfolie ohne Verwendung eines Kittes an den Glasplatten festzuhalten (vgl. Fig. 3). Über die aus den Plattenlöchern nach außen

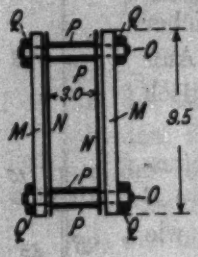


Fig. 3

vorstehenden Enden der Glasstäbe wurden Gummiringe *Q* gesteckt, welche die ganze Vorrichtung zusammenhielten. So wurde ein nur aus Glas und Platin bestehender Kondensator hergestellt, der vor allem keine anderen Metalle enthielt, was sich, wie weiter unten noch näher ausgeführt wird, als besonders wichtig erwies. Die Pt-Folien wurden nach Fertigstellung des Kondensators ebenfalls elektrolytisch sorgfältig mit Platinschwarz überzogen. Der Kondensator wurde nun in ein passendes prismatisches Glasgefäß *S* in vertikaler Stellung eingebracht, das zur Aufnahme der Elektrolytlösung bestimmt war. Am oberen Rande dieses Gefäßes waren zwei Metallklemmen *R* befestigt, die mit entsprechenden Fortsätzen der Platinfolien in leitender Verbindung standen. An die Klemmen wurde dann die benützte Wechselspannung angelegt.

Um die Temperatur der Flüssigkeit während des Versuches konstant zu halten, wurde das Gefäß *S* in ein sehr viel größeres Gefäß *T* aus Glas, das mit Wasser gefüllt war, mit einer geeigneten Tragvorrichtung *U* aus Messingblech eingehängt. Dieses Wasserbad selbst ruhte wiederum auf einem Brett *V* als Unterlage. Um ohne Erschütterung des Drehsystems die Flüssigkeit in *S* leicht auswechseln zu können, war *V* beweglich an vier Darmsaiten *W* angebracht, die über die vier Rollen *X* liefen, und unterhalb von *K* auf einer Rolle *Y* aufgewickelt werden konnten. Durch Drehen der Rolle an der Kurbel *Z* ließ sich *S* heben und senken und durch eine entsprechende Arretiervorrichtung feststellen. Der Spielraum für die Vertikalbewegung von *S* war so groß gewählt, daß in der höchsten Stellung das Ellipsoid gerade in der Mitte des Kondensators schwebte und in der untersten Lage ganz aus dem Gefäß herausgezogen war, so daß man so *S* aus der Haltevorrichtung *M* herausnehmen und entleeren oder füllen konnte. Die Temperatur in *S* konnte mit Hilfe des eingeführten Thermometers *T*, das durch eine entsprechende Bohrung von *H* gesteckt war, abgelesen werden.

Um Erschütterungen und sonstige Störungen von außen völlig abzuhalten, war das Grundbrett *K* der Apparatur direkt an der Wand des Laboratoriums angebracht und die Apparatur durch einen darübergestülpten Schutzkasten aus Zinkblech

geschützt, der nur an zwei Stellen kleine Ausschnitte zur Ablesung des Spiegels und des Thermometers hatte.

c) Die optische Einrichtung bestand aus einem Fernrohr und einer mit Glühlampen beleuchteten Skala, womit in üblicher Weise die Ausschlagswinkel α abgelesen werden konnten. Der Abstand vom Fernrohr zum Spiegel betrug 40 Skt., ein Skalenteil der Skala war gleich 2 cm. Die Beobachtung erfolgte in der Richtung parallel zur Plattenebene, das Ellipsoid wurde mittels des Torsionskopfes in einem Winkel von 45° gegen diese Richtung gestellt. Ein zweites kleines, neben dem ersten aufgestelltes Fernrohr diente zum Ablesen des Thermometers vom Platze des Beobachters aus, um die Temperatur während der Messung ständig kontrollieren zu können. Das Thermometer wurde hierzu von einer kleinen, neben ihm befindlichen Glühlampe beleuchtet.

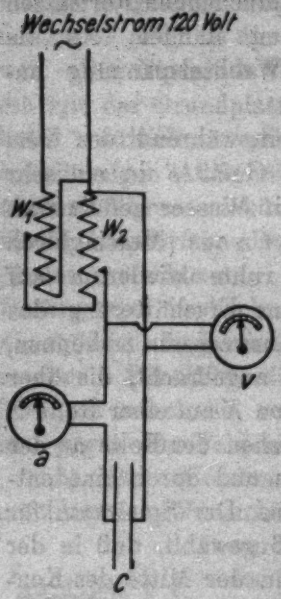


Fig. 4

d) Die elektrische Einrichtung diente dazu, um an die Platten des Kondensators beliebige, meßbare Wechselspannungen anzulegen. Die Spannung wurde dem Prager Lichtleitungsnetz von 125 Volt und 50 Per/Sek. entnommen. Das Schaltungsschema geht aus der Fig. 4 hervor. Mit den beiden Widerständen w_1 und w_2 (w_1 = Kurbelwiderstand von 20 Ω, w_2 = Schieberwiderstand von 40 Ω) in Potentiometerschaltung konnte diese Spannung, beliebig reduziert, dem Kondensator c zugeführt werden. Die Spannung wurde an dem Wechselstrom-Hitzdrahtvoltmeter v mit einem Meßbereich von 30 Volt (Hartmann und Braun), der durch die Apparatur fließende Strom an einem kleinen Hitzbandampèremeter a, Meßbereich 0—4 Amp. (Hartmann und Braun) abgelesen.

§ 3. Die Messungen und ihre Ergebnisse

Aus Formel (2) folgt, daß man bei Elektrolytlösungen für eine gegebene Apparatur aus dem gemessenen Ausschlag in

Skalenteilen s und aus der an die Platten angelegten Spannung V die DEK. ε bestimmen kann, gemäß

$$\varepsilon = \frac{s}{v^2} \cdot B = \xi \cdot B, \qquad \left(\xi = \frac{s}{v^2}\right) \tag{3}$$

worin B eine Konstante der Apparatur bedeutet. Nennen wir die DEK. des Lösungsmittels (Wasser) ε_0, das zugehörige ξ: ξ_0, so ergibt sich hieraus

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\xi}{\xi_0}. \tag{4}$$

Das Verhältnis der DEK. der Lösung zu der des Lösungsmittels ist also einfach gleich dem Verhältnis der entsprechenden ξ.

Die Formel (4) ist in bezug auf zwei Punkte nicht ganz exakt. Erstens nämlich sind die Ausschläge s auf der Skala den Winkeln α nicht genau proportional und zweitens enthält der Faktor B gemäß Formel (2) den Ausdruck $1/\sin 2\vartheta$ als Faktor, wenn ϑ den Winkel zwischen der Ellipsoidachse und der Feldrichtung bedeutet. Dieser Winkel ist für die Ruhelage ϑ_0 gleich 45° gemacht, also $\sin 2\vartheta_0 = 1$. Schlägt aber das System um den Winkel α aus, so wird daraus $\sin 2(\vartheta_0 + \alpha)$.

Der Fehler, den man durch Vernachlässigung dieser beiden Punkte begeht, ist leicht abzuschätzen. Der Ausschlag s ist proportional $\operatorname{tg} 2\alpha$, daher der Fehler bei der Vertauschung von s und α gleich $\frac{\operatorname{tg} 2\alpha - 2\alpha}{2\alpha}$ oder für kleine α: $\frac{4}{3}\alpha^2$. Der Fehler in B durch Vertauschung von ϑ und ϑ_0 beträgt ferner $\frac{1}{\sin 2\vartheta_0} - \frac{1}{\sin 2\vartheta} = \frac{\cos 2\alpha - 1}{\cos 2\alpha}$ oder wiederum für kleine α: $-2\alpha^2$. Der Gesamtfehler in ξ ist die Summe der beiden obigen Ausdrücke, also gleich $-\frac{2\alpha^2}{3} \sim -\frac{1}{6}\left(\frac{s}{l}\right)^2$, wenn l den Abstand des Spiegels von der Skala in Skalenteilen gemessen bezeichnet (für die verwendete Anordnung $l = 40$). Die gemessenen ξ sind also im prozentischen Verhältnis $\frac{1}{6}\left(\frac{s}{l}\right)^2$ zu vergrößern, wenn sie den ε direkt proportional sein sollen. Für die größten hier beobachteten Ausschläge ($s \sim 13$ Skt.) beträgt die Korrektur etwa 2 Proz.

Macht man nun relative Messungen von ε nach Formel (4), bei stets gleichen Spannungen und unterscheidet sich ε von ε_0 nur wenig, wie es bei den im folgenden beschriebenen Messungen der Fall ist, so kann man natürlich auch ohne diese Korrektur auskommen, weil sie für ξ und ξ_0 beinahe gleich groß wird und sich daher weghebt. Für den Vergleich von Messungen bei verschiedenen Spannungen muß jedoch die Korrektur jedenfalls berücksichtigt werden.

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel (4) bildet es, daß die Größen ξ von V unabhängig sind. Daß diese Voraussetzung in der Tat zu Recht besteht, geht aus den Zahlenangaben der 8. bis 10. Spalte von Tab. 1 hervor, in der für zwei Substanzen die ξ für eine Anzahl von Spannungen vor und nach Anbringung der obigen Korrektur eingetragen sind. Man sieht, daß bis auf den letzten Wert bei $V = 30$ Volt (eff.) die ξ sehr genau konstant sind.

Die Meßfehler rühren erstens aus der Ungenauigkeit der Ablesungen, zweitens von Schwankungen des Ausschlages infolge von Strömungen und Temperaturungleichheiten der Lösung, drittens von Temperaturänderungen während der Messung und dadurch bewirkte Änderungen der DEK. und viertens von Veränderungen des Nullpunktes bzw. „Kriechen" des Drehsystems her.

Der Fehler Eins ist offenbar relativ um so kleiner, je größere Ausschläge s man beobachtet, d. h. bei je größeren Spannungen man arbeitet. Der Fehler Zwei entsteht dadurch, daß bei hohen Spannungen schon recht starke Ströme (bis zu mehreren Amperes) durch die Flüssigkeit hindurchgehen, dadurch entsteht erstens etwas Gas an den Elektroden und zweitens wird hierdurch die Flüssigkeit beträchtlich erwärmt, und es entstehen kleine, lokale Konvektionsströmungen, die eine ruhige Einstellung verhindern. Durch die Platinierung der Elektroden und des Ellipsoids und durch die Wasserkühlung mit dem umgebenden Wasserbad wurde diesen Störungen gegenüber der früheren provisorischen Meßanordnung von Fürth[1]) erfolgreich entgegengearbeitet, so daß sie sich erst bei Leitfähigkeiten über $4 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ erheblich

1) R. Fürth, a. a. O.

störend bemerkbar machen.[1]) Im allgemeinen sind sie offenbar um so kleiner, je kleiner die Leitfähigkeit der Lösung ist und bei je kleineren Spannungen man arbeitet. Bei den untersuchten Lösungen wurde, um die Meßgenauigkeit genügend groß zu erhalten, bis zu Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ gearbeitet, nur bei NaCl-Lösung wurde, um die Leistungsfähigkeit der Methode zu prüfen, bis zu der Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-3}$ vorgedrungen. Darüber hinaus dürfte sich die Methode in dieser Form zunächst kaum ohne erhebliche Beeinträchtigung der Genauigkeit ausdehnen lassen.

Um den Fehler, der durch die Änderung der Temperatur hereingebracht wird, abzuschätzen, wurde eine Messung der Temperaturabhängigkeit der DEK. an einer NaCl-Lösung von 0,4 Promille Konzentration im Temperaturbereich von 6° bis 32° durchgeführt (vgl. Tab. 7 und Fig. 8). Daraus ist zu ersehen, daß eine Temperaturänderung von 1° C eine relative Änderung der DEK. von 1 Proz. verursacht. Auf Temperaturkonstanz während der Messung ist also sorgfältig zu achten. Die Messungen wurden daher stets so durchgeführt, daß zwischen den einzelnen Messungen genügend lange Pausen eingeschaltet wurden, um die eventuellen Temperaturerhöhungen nach außen abzuleiten.

Um Nullpunktsfehler zu vermeiden, wurde nach jeder Ablesung eines Ausschlages immer wieder eine Ablesung des Nullpunktes vorgenommen, was sich, besonders bei kleinen Ausschlägen, als sehr wichtig herausstellt, da vollkommene Konstanz des Nullpunktes (offenbar infolge der Art der Aufhängung des Ellipsoids) nicht zu erzielen war. Ein systematisches „Kriechen" des Nullpunktes und des Ausschlages hatte sich bereits bei den früheren Messungen von Fürth bemerkbar gemacht, und war auch anfangs bei meinen Messungen zu beobachten, bevor der Anordnung die oben beschriebene Form gegeben worden war. Nach vielen Bemühungen wurde sichergestellt, daß dieses Kriechen stets auf das Bestehen von Polarisation an den Elektroden und am Ellipsoid zurück-

1) Mit einer Kapazitätsmethode müßte man nach Formel (1) zur Untersuchung einer so leitfähigen Substanz bis zu einer Wellenlänge von höchstens 1 m herabgehen, wobei die Messung aber schon äußerst schwierig wäre!

zuführen ist und stets dann auftritt, wenn außer dem platinierten Platin noch andere Metalle in die Lösung eintauchen. Es wurde dann schließlich die oben beschriebene Anordnung gewählt, in der das Eintauchen von anderen Metallteilen in die Lösung peinlich vermieden war, worauf denn auch die störenden Erscheinungen völlig verschwanden. Hierdurch ist einerseits die Sicherheit gegeben, daß bei unseren Versuchen Polarisationserscheinungen nicht störend eingewirkt haben können[1]), andererseits ist gezeigt, daß bei den früheren Versuchen von Fürth solche Erscheinungen z. T. mitgespielt haben und daher die Resultate etwas verfälschen mußten. Wir kommen auf diesen Punkt später nochmals zurück.

Der Vorgang bei den Messungen, der darauf hinzielte, die Fehler auf ein Minimum herabzudrücken, geht am besten aus der folgenden Tab. 1 hervor, die für eine 0,4 Promillelösung von HCl das vollständige Meßprotokoll enthält. Für die anderen Messungen sind dann nur die so erhaltenen Mittelwerte der ξ in die entsprechenden Tabellen eingetragen, die zur Berechnung der DEK. dienen.

Aus der Tab. 1 kann der relative Fehler des Mittelwertes ξ berechnet werden. Er beträgt im Durchschnitt 1,2 Proz., woraus folgt, daß die Messung der DEK. nach unserer Methode mit einem mittleren Fehler von etwa 2,4 Proz. behaftet ist. Die Methode steht also in bezug auf Genauigkeit gegenüber manchen anderen Methoden zurück, welcher Umstand aber von den eingangs aufgezählten Vorteilen reichlich wettgemacht sein dürfte.

In die zweite Spalte der folgenden Tab. 1 wurde auch noch die an dem Amperemeter α abgelesene Stromstärke i (eff.) eingetragen und in der dritten Spalte das Verhältnis i/V, das der Leitfähigkeit proportional ist. Wie zu verlangen, ist diese Größe von der Spannung unabhängig.

Nach dem beschriebenen Vorgang wurden nun an einigen Elektrolytlösungen, und zwar den folgenden: KCl, NaCl, LiCl, HCl und NaOH bei verschiedenen Konzentrationen Messungen

1) Der Fehler der „Polarisationskapazität" läßt sich nach M. Wien, Wied. Ann. 58. S. 37. 1896 auch rechnerisch abschätzen und ist, für den Fall guter Platinierung von Elektroden und Ellipsoid, für die untersuchten Leitfähigkeiten in der Tat verschwindend klein.

angestellt. Die Resultate entnehmen wir den Tabellen 2 bis 6, die ohne weiteres verständlich sind. Das in der vierten Spalte angegebene σ (exp.) ist aus der Messung von Stromstärke und Spannung und den Dimensionen des Kondensators berechnet;

Tabelle 1

v (Volt)	i (Amp.)	$\frac{i}{v}$	Null-punkt (Skt.)	Ausschl.-Punkt (Skt.)	Ausschlag Skt.	Intervall zwischen 2 Messungen	σ	Korrektur	ξ (korr.)
				Wasser $t = 20{,}5°$ C					
10	0,00	—	26,40	24,85	1,55	$^1/_2$ Min.			
			26,35	24,80	1,55				
			26,40	24,80	1,60				
			26,30	24,80	1,50				
			26,30	24,75	1,55				
				Mittel	1,55		1,55	0,00	1,55
15	0,07	0,0047	26,30	22,80	3,50	„			
			26,30	22,90	3,40				
			26,30	22,85	3,45				
			26,30	22,80	3,50				
			26,30	22,80	3,50				
				Mittel	3,47		1,54	0,00	1,54
20	0,10	0,0050	26,30	20,35	5,95	„			
			26,35	20,30	6,05				
			26,30	20,30	6,00				
			26,35	20,30	6,05				
			26,32	20,30	6,02				
				Mittel	6,01		1,50	0,02	1,52
25	0,13	0,0052	26,40	17,20	9,20	„			
			26,30	17,15	9,15				
			26,35	17,20	9,15				
			26,38	17,18	9,20				
			26,40	17,20	9,20				
				Mittel	9,18		1,465	0,081	1,55
30	0,15	0,0050	26,40	13,15	13,25	„			
			26,35	13,10	13,25				
			26,40	13,05	13,35				
			26,40	13,00	13,40				
			26,35	13,00	13,35				
				Mittel	13,32		1,475	0,247	1,72
								Mittel	1,58

Tabelle 1 (Fortsetzung)

v (Volt)	i (Amp.)	$\frac{i}{v}$	Null punkt (Skt.)	Ausschl.-Punkt (Skt.)	Ausschlag Skt.	Intervall zwischen 2 Messungen	$\varkappa$	Korrektur	ξ (korr.)
			KCl 0,4 Promille, $t = 22°$ C						
10	0,25	0,0250	27,40	26,00	1,40	½ Min			
			27,40	26,00	1,40				
			27,40	25,90	1,50				
			27,50	26,00	1,50				
			27,50	25,90	1,60				
				Mittel	1,48		1,48	0,00	1,48
15	0,37	0,0246	27,50	24,20	3,30	„			
			27,40	24,00	3,40				
			27,36	23,95	3,40				
			27,40	24,00	3,40				
			27,40	24,15	3,25				
				Mittel	3,35		1,485	0,00	1,48
20	0,48	0,0240	27,50	21,60	5,90	„			
			27,30	21,60	5,70				
			27,60	21,70	5,90				
			27,50	21,55	5,95				
			27,55	21,60	5,88				
				Mittel	5,88		1,466	0,021	1,49
25	0,60	0,0240	27,60	18,30	9,30	„			
			27,20	18,20	9,00				
			27,80	18,60	9,15				
			27,90	18,85	9,05				
			27,90	18,90	9,00				
				Mittel	9,10		1,452	0,078	1,53
30	0,72	0,0260	27,70	14,50	13,20	„			
			27,70	14,80	12,90				
			27,55	14,75	13,00				
			27,90	14,95	12,95				
			28,00	14,95	13,05				
				Mittel	13,02		1,444	0,230	1,67
								Mittel	1,58

$\varkappa/\varkappa_0 = 1{,}53 : 1{,}58 = 0{,}97$

ε (Wasser = 80) : 77,5

es stimmt mit dem danebenstehenden σ (conc.), das nach den Tabellen von Kohlrausch[1]) aus der Konzentration berechnet ist, leidlich gut überein, woraus hervorgeht, daß das Feld, wie es die Theorie verlangt, wirklich annähernd homogen ist. Die siebente Spalte enthält die DEK. der Lösungen, bezogen auf die des Wassers, die achte Spalte die Absolutwerte derselben unter Zugrundelegung des Wertes $\varepsilon_0 = 80$ für Wasser. Bei jeder Spannung wurden stets fünf Ablesungen gemacht.

Die Messungen für KCl sind für die Spannungen 10, 15, 20, 25 und 30 Volt ausgeführt, die dazugehörige Wassermessung bildet den Mittelwert aus drei unabhängigen Meßreihen nach Art von Tab. 1. Die Messungen an NaCl beziehen sich auf 15, 20, 25 und 30 Volt bis zu der Konzentration 0,7 Promille, die höheren Konzentrationen konnten nur bis 25 Volt untersucht werden. Die Messungen an LiCl wurden ebenfalls für 15, 20, 25 und 30 Volt durchgeführt. Bei HCl wurde mit 15, 20, 25 und 30 Volt gearbeitet, mit Ausnahme der Messung bei der Konzentration 0,5 Promille, bei der die 30-Volt-Messung wegbleiben mußte; dasselbe gilt für NaOH, bei dem zwei unabhängige Meßreihen durchgeführt wurden, die untereinander, wie man sieht, gut übereinstimmen.

Die graphischen Darstellungen der Tabellen sind in den Figg. 5, 6, 7 enthalten.

Tabelle 2

Kaliumchlorid

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	σ(exp.)·10^4	σ(c.)·10^4	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	ε
0,0	0,00000	21	—	—	66,3	1,000	80
0,1	0,00134	21	3,0	1,8	67,1	0,986	78,9
0,2	0,00267	22	4,5	3,5	67,0	0,988	79,0
0,3	0,00401	23	6,0	5,2	67,9	0,976	78,1
0,4	0,00535	23	7,2	7,0	68,1	0,971	77,7
0,5	0,00670	24	9,0	8,7	67,0	0,988	79,0
0,7	0,00936	24	10,8	12,2	67,1	0,986	78,9
1,0	0,0134	24	18,0	17,5	65,1	1,016	81,2

1) Landolt-Börnstein, 2. Bd. S. 1089. 5. Aufl. 1923.

Tabelle 3

Natriumchlorid

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	σ(exp.)·10^4	σ(c.)·10^4	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	ε
			Meßreihe I				
0,0	0,00000	21,5—22	—	—	61,5	1,000	80
0,15	0,00256	21 —22	4,05	2,6	64,8	0,947	75,7
0,25	0,00427	21 —22	5,4	4,4	64,6	0,951	76,1
0,35	0,00597	22 —24	7,2	6,1			
0,45	0,00767	21 —23	9,0	7,8	67,2	0,914	73,1
0,70	0,01198	21 —24	11,7	10,8	62,1	0,989	79,1
			Meßreihe II				
0,0	0,00000	20,5—21	—	—	57,2	1,000	80
1,0	0,01705	20 —22	18,0	17,4	55,3	1,033	82,7
1,5	0,02559	20 —26	24,8	26,1	57,2	1,000	80,0
2,0	0,0341	20 —25	36,0	34,8	55,7	1,025	82,0
2,5	0,0426	20 —25	43,6	43,5	56,1	1,018	81,4

Tabelle 4

Lithiumchlorid

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	σ(exp.)·10^4	σ(c.)·10^4	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	ε
0,0	0,00000	21,5—22	—	—	61,5	1,000	80
0,15	0,00354	22 —23	4,5	3,3	65,1	0,944	75,7
0,25	0,00590	22 —24	6,3	5,4	66,6	0,922	73,7
0,4	0,00944	22 —26	8,1	8,7	66,2	0,928	74,2
0,5	0,01179	22 —26	9,0	10,9	64,4	0,955	76,5
0,7	0,0165	23 —25	11,7	15,2	60,5	1,015	81,2
1,0	0,0236	22,5—25	18,0	21,8	59,2	1,038	83,0

Tabelle 5

Salzsäure

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	σ(exp.)·10^4	σ(c.)·10^4	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	ε
0,0	0,00000	20,5—21	—	—	57,2	1,000	80
0,1	0,00274	21 —23	9,0	10,1	62,5	0,951	73,2
0,2	0,00548	21 —25	18,0	20,3	63,6	0,890	71,9
0,3	0,00822	21 —25	25,0	30,4	61,2	0,935	74,7
0,4	0,01096	21 —24	33,0	40,6	57,2	1,000	80,0

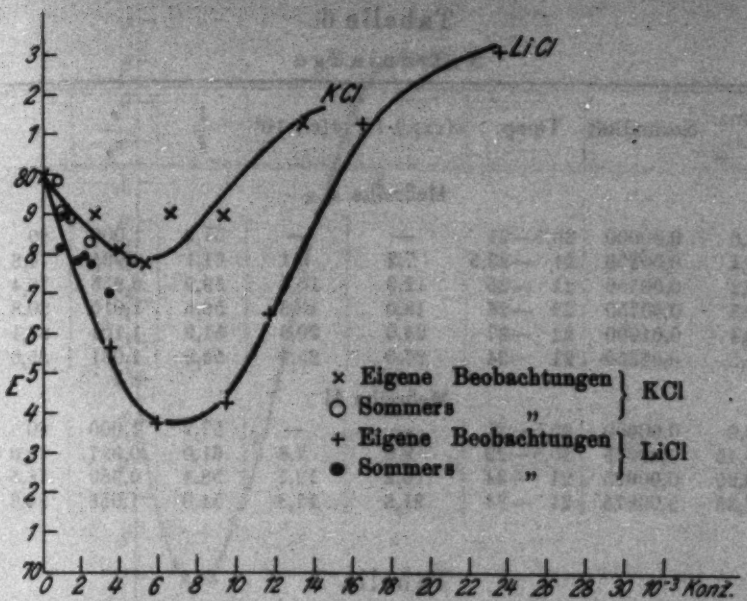

LiCl
KCl
E
× Eigene Beobachtungen } KCl
○ Sommers „
+ Eigene Beobachtungen } LiCl
● Sommers „
10⁻³ Konz.

Fig. 5

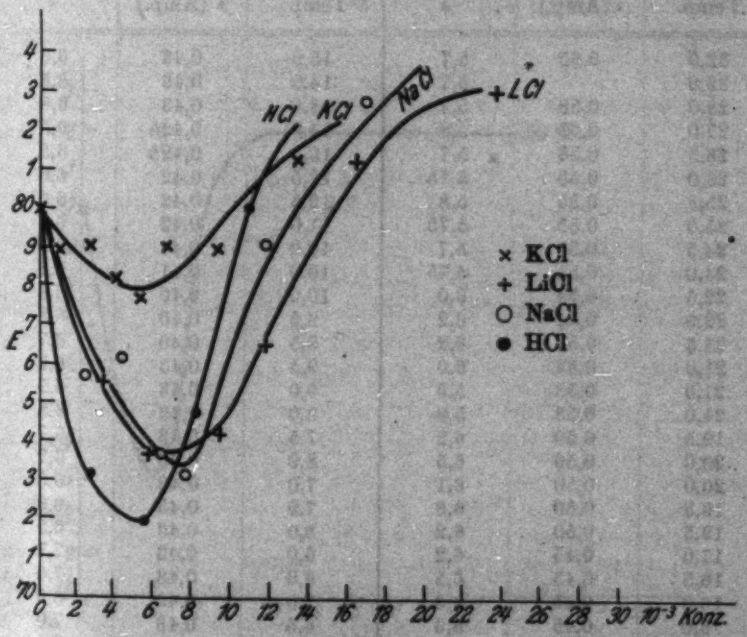

HCl
KCl
NaCl
LiCl
E
× KCl
+ LiCl
○ NaCl
● HCl
10⁻³ Konz.

Fig. 6

Tabelle 6

Natronlauge

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	σ(exp.)·10^4	σ(c.)·10^4	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{s}{s_0}$	s
			Meßreihe I				
0,0	0,00000	20,5—21	—	—	57,2	1,000	80
0,1	0,00250	21 —23,5	7,2	5,1	61,1	0,935	74,8
0,2	0,00500	21 —25	12,9	10,3	59,9	0,955	76,4
0,3	0,00750	22 —26	18,0	15,3	56,6	1,010	80,8
0,4	0,01000	22 —27	24,0	20,3	51,9	1,101	88,1
0,5	0,01250	21 —24	27,0	25,4	53,8	1,061	85,0
			Meßreihe II				
0,0	0,00000	20,5—21	—	—	57,2	1,000	80
0,15	0,00375	20,5—22	9,9	7,6	61,0	0,937	75,0
0,25	0,00625	21 —24	16,2	12,7	58,4	0,980	78,5
0,35	0,00875	21 —24	21,6	17,8	54,0	1,058	84,6

Tabelle 7

NaCl 0,4 Promille

Temp.	i (Amp.)	s	Temp.	i (Amp.)	s
32,0	0,65	5,7	15,0	0,43	6,3
29,0		5,7	14,5	0,43	6,3
28,0	0,58	5,7	14,0	0,43	6,6
27,0	0,56	5,8	14,0	0,425	6,5
26,5	0,56	5,7	13,5	0,425	6,5
26,0	0,55	5,75	12,5	0,42	6,6
25,5	0,55	5,8	12,5	0,42	6,6
25,0	0,55	5,75	11,0	0,42	6,7
24,5	0,55	5,7	10,0	0,41	6,6
24,0	0,55	5,75	10,0	0,41	6,8
22,5	0,54	6,0	10,0	0,40	6,8
22,0	0,54	6,2	9,5	0,40	6,8
21,5	0,53	6,2	9,5	0,40	6,7
21,0	0,53	6,0	9,5	0,43	6,9
21,0	0,53	5,9	9,0	0,43	6,9
21,0	0,53	5,9	8,0	0,43	6,8
19,5	0,50	6,2	7,5	0,43	6,7
20,0	0,50	6,5	8,0	0,43	6,7
20,0	0,50	6,1	7,0	0,43	6,8
19,5	0,50	6,3	7,0	0,43	6,9
19,5	0,50	6,2	8,0	0,43	6,9
17,0	0,45	6,2	6,0	0,43	7,1
16,5	0,45	6,5	6,0	0,43	7,0
16,0	0,45	6,6	7,0	0,43	6,9
16,0	0,45	6,3	6,5	0,43	7,0
15,25	0,43	6,5	6,0	0,43	7,1

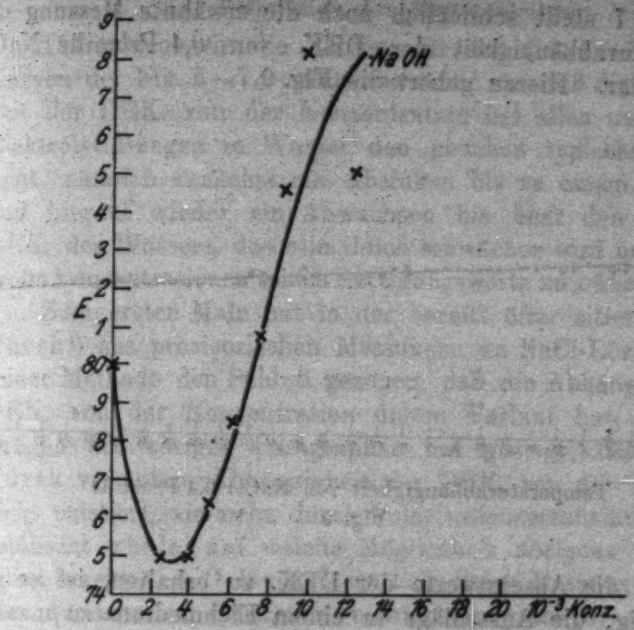

NaOH
E
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 10⁻³ Konz.

Fig. 7

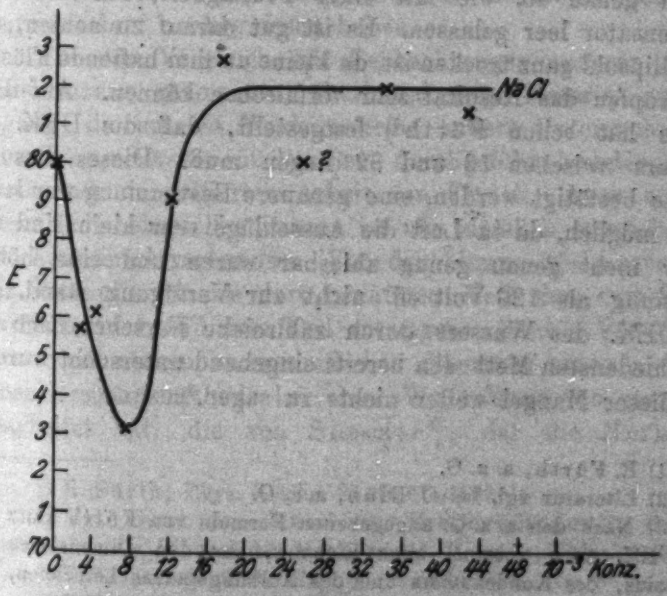
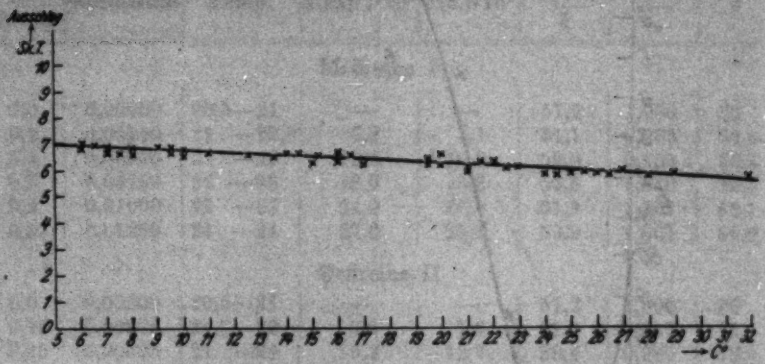

NaCl
E
0 4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 10⁻³ Konz.

Fig. 8

Tab. 7 stellt schließlich noch die erwähnte Messung der Temperaturabhängigkeit der DEK. von 0,4 Promille NaCl-Lösung dar. Hierzu gehört die Fig. 9.



Temperaturabhängigkeit von NaCl: 0,4 Promille
Fig. 9

Um die Absolutwerte der DEK. zu erhalten, ist es nur notwendig, die Ausschläge in einem Eichmedium zu messen, wozu man am besten Luft ($\varepsilon = 1$) verwendet. Die Messung erfolgt genau so, wie mit einer Flüssigkeit, nur wird der Kondensator leer gelassen. Es ist gut darauf zu achten, daß das Ellipsoid ganz trocken ist, da kleine an ihm haftende Flüssigkeitstropfen das Resultat sehr verfälschen können. Auf diese Weise hat schon Fürth[1]) festgestellt, daß die DEK. des Wassers zwischen 76 und 82 liegen muß. Dieses Resultat konnte bestätigt werden, eine genauere Bestimmung war leider nicht möglich, da in Luft die Ausschläge sehr klein sind und daher nicht genau genug ablesbar waren und eine höhere Spannung als 120 Volt eff. nicht zur Verfügung stand. Da die DEK. des Wassers durch zahlreiche Forscher nach den verschiedensten Methoden bereits eingehend untersucht wurde[2]), hat dieser Mangel weiter nichts zu sagen.[3])

---

1) R. Fürth, a. a. O.

2) Literatur vgl. bei O. Blüh, a. a. O.

3) Nach den a. a. O. angegebenen Formeln von Fürth kann man die DEK. auch absolut, ohne Eichung, aus den Dimensionen des Ellipsoids, des Kondensators und des Aufhängefadens berechnen, worüber Hr. Fürth demnächst an anderer Stelle berichten wird.

§ 4. Diskussion der Meßergebnisse

Betrachten wir die Zahlen der Tabellen 2—7 bzw. die Kurven der Fig. 5—7, so fällt uns sofort auf, daß die Abhängigkeit der DEK. von der Konzentration bei allen untersuchten Elektrolytlösungen in Wasser den gleichen typischen Verlauf zeigt, nämlich zunächst ein Absinken bis zu einem Minimum und hierauf wieder ein Anwachsen bis über den Wert der DEK. des Wassers, das allmählich schwächer wird und sich für große Konzentrationen einem Sättigungswerte zu nähern scheint.

Zum ersten Male hat in der bereits öfter zitierten Arbeit Fürth[1]) aus provisorischen Messungen an NaCl-Lösungen mit seiner Methode den Schluß gezogen, daß die Abhängigkeit der DEK. von der Konzentration diesen Verlauf hat. Die Diskussion des vorigen Paragraphen hat gezeigt, daß die von Fürth vermutete Abhängigkeit der DEK. von der Feldstärke nicht existiert, vielmehr durch Polarisationserscheinungen vorgetäuscht wurde, auf welche Möglichkeit übrigens der Autor selbst bereits a. a. O. hingewiesen hat. Seine Messungen können also quantitative Gültigkeit nicht beanspruchen, wohl aber qualitative, da unsere mit derselben, aber einwandfrei umgestalteten Methode durchgeführten Messungen denselben Kurvenverlauf nachgewiesen haben.

Für den Vergleich mit Beobachtungen anderer Autoren steht, streng genommen, überhaupt kein Material zur Verfügung, da unseres Wissens keine andere Untersuchung mit einer Frequenz von 50 Per/Sek. durchgeführt worden ist, mit Ausnahme der zitierten Arbeit von Fürth. Aber auch für wesentlich höhere Frequenzen ist nur ziemlich spärliches Vergleichsmaterial vorhanden. Von den älteren Messungen sehen wir hier ab, da die dort benützten Methoden zum Teil zu unvollkommen und zum Teil zu ungenau sind.[2]) Von neueren Messungen stehen im wesentlichen die von Lattey[3]), der mit einer Resonanzmethode bei einer Wellenlänge von etwa 40 m gearbeitet hat, die von Sommer[4]), der die Nernstsche

1) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

2) Vgl. hierzu den Artikel von E. Schrödinger in Bd. 1 des Handbuches der El. und des Magn. von L. Graetz, Leipzig 1912.

3) R. T. Lattey, Phil. Mag. 41. S. 829. 1921.

4) S. Sommer, Dissertation Berlin 1923.

Methode bei Frequenzen von etwa 10^6 Sek. benützt hat und die von Walden, Ulich und Werner[1]), die eine Resonanzmethode bei einer Wellenlänge von etwa 4,5 m verwenden, zur Verfügung. Lattey konnte nur bis zur Leitfähigkeit $10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ vordringen, Sommer bis zu $\sigma = 7 \cdot 10^{-4}$ und Walden, Ulich und Werner bis $\sigma = 10^{-4}$, da ihre Methoden Kapazitätsmethoden sind und die theoretische Grenze der Messungsmöglichkeit bei der Wellenlänge 4,5 m gemäß (1) etwa eine Leitfähigkeit von $10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ darstellt.

Die Latteyschen Resultate sind wegen ihrer allzu geringen Genauigkeit zur quantitativen Vergleichung mit unseren Resultaten nicht gut geeignet, sie zeigen bloß, daß die DEK. von KCl, $CuSO_4$-Lösungen bis zur Normalität 0,008 die DEK. des Wassers herabsetzen; gegen die Messungen von Walden, Ulich und Werner sind neuerdings experimentelle Bedenken geltend gemacht worden.[2]) Die Sommerschen Werte sind zum Vergleich mit den unserigen in die Fig. 5 als o eingetragen. Man sieht, daß sie sich in die ausgezogene Kurve ausgezeichnet einfügen, woraus wir den Schluß ziehen können, daß die DEK. der untersuchten Lösungen in dem Konzentrationsintervall 0 bis 0,005-normal und in dem Frequenzintervall 50—10^6 Per/Sek. keine merkliche Dispersion besitzen.

An nichtwäßrigen Lösungen von Elektrolyten haben Walden, Ulich und Werner[3]) ebenfalls mit ihrer Resonanzmethode sehr sorgfältige und ausgedehnte Versuche ausgeführt und gefunden, daß die DEK. fast aller untersuchten Lösungen mit wachsender Konzentration zunächst abnehmen. Bei einer Reihe dieser Lösungen gehen dann mit wachsender Konzentration die Kurven durch ein Minimum, um dann wieder anzusteigen, genau so, wie es Fürth früher bei den wäßrigen NaCl-Lösungen, und wie wir es hier bei unseren Lösungen gefunden haben. Sie haben auch, wie oben erwähnt, mit wäßrigen Elektrolytlösungen gearbeitet, ohne daß es ihnen jedoch infolge der begrenzten Brauchbarkeit ihrer Methode

1) P. Walden, H. Ulich und H. Werner, Ztschr. f. phys. Chem. 115. S. 177. 1925; 116. S. 261. 1925.

2) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 27. S. 636. 1926.

3) P. Walden, H. Ulich u. H. Werner, a. a. O.; ferner P. Walden u. H. Werner, Ztschr. f. phys. Chem. 124. S. 405. 1926.

gelungen wäre, bis zu den Leitfähigkeiten vorzudringen, bei denen das Minimum nach unseren Erfahrungen eintreten muß.

Von weiteren Arbeiten über DEK. wäßriger Elektrolytlösungen nennen wir zunächst noch zwei Arbeiten von Zahn[1]), der nach zwei verschiedenen Methoden, die aber für quantitative Messungen nach Angabe des Verfassers nicht gut brauchbar zu sein scheinen[2]), qualitativ festgestellt hat, daß die DEK. von NaCl- und LiCl-Lösungen erheblich kleiner sind als die des Wassers und zwar, in Übereinstimmung mit unseren Versuchen, die Abnahme bei LiCl größer als bei NaCl.

Hellmann und Zahn[3]) haben eine Methode ausgearbeitet, welche ebenfalls eine Kapazitätsmethode ist, nämlich die sogen. „2. Drudesche Methode", bei der aber die DEK. nicht, wie sonst üblich durch eine Resonanzmessung, sondern durch eine Dämpfungsmessung ermittelt wird. Die nach dieser Methode durchgeführten Messungen wurden so ausgeführt, daß die DEK. von wäßrigen Lösungen von NaCl, LiCl und $CuSO_4$ mit der DEK. von jeweils gleich gut leitenden HCl-Lösungen verglichen wurde. Die Konzentration der untersuchten Lösungen lag zwischen 10^{-2} und $3 \cdot 10^{-1}$ norm. und die Wellenlänge war etwa 1 m.[4]) Die Messungen ergaben bei Salzen vom Typus NaCl stets eine geringe Erniedrigung, bei Salzen vom Typus $CuSO_4$ zunächst eine Erniedrigung und dann nach Überschreitung eines Minimums eine Erhöhung der DEK. dieser Lösungen mit wachsender Konzentration. Da die Methode für kleine Konzentrationen nicht gut brauchbar ist, wurden die obigen Resultate nach dieser Richtung hin durch Messungen nach der 2. Drudeschen Methode mit Hilfe der üblichen Resonanzmessung, die von den Verfassern verfeinert worden ist, erweitert[5]), wobei sich zeigte, daß in dem von uns untersuchten Konzentrationsgebiet wohl eine kleine Erniedrigung der DEK. gegenüber Wasser

1) H. Zahn, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von R. Fürth auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924; Ztschr. f. Phys. 31. S. 362. 1925.

2) H. Zahn, Ann. d. Phys. 80. S. 182. 1926.

3) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 26. S. 680. 1925; Ann. d. Phys. 80. S. 191. 1926; 81. S. 711. 1926.

4) Bei dieser Frequenz konnte bis zu Leitfähigkeiten von etwa $4 \cdot 10^{-3}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ gemessen werden.

5) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 27. S. 686. 1926.

zu konstatieren ist, die aber viel kleiner ist als die Erniedrigungen, die von uns und den oben zitierten Forschern stets gefunden wurden.

Es erscheint bemerkenswert, daß schon Drude[1]) selbst mit seiner 2. Methode für Elektrolytlösungen bis zu Leitfähigkeiten von $5 \cdot 10^{-3}$ bei etwa 70 cm Wellenlänge keine wesentliche Änderung der DEK. des Wassers konstatieren konnte. Dasselbe wurde von Fürth[2]) festgestellt, der fand, daß sich die DEK. einer $5 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl-Lösung gemäß dieser Methode bei der Wellenlänge 70 cm untersucht, von der des Wassers nicht wesentlich unterscheidet. Die auffallende Diskrepanz zwischen den in den beiden letzten Absätzen referierten Untersuchungen und den weiter oben wiedergegebenen bzw. den unsrigen dürfte sich wohl kaum anders als durch die Verschiedenheit der verwendeten Frequenzen erklären lassen. Wir sahen oben, daß in dem Frequenzbereich von 50 bis 10^6 Per/Sek. die untersuchten Lösungen keine Dispersion aufweisen. Die Dispersion müßte also in dem Gebiet zwischen $\lambda = 300$ m und $\lambda = 1$ m einsetzen. Obzwar Hellmann und Zahn diese Deutung der Versuche von vornherein abzulehnen scheinen, und eher geneigt sind, die Diskrepanz auf Fehler in den Messungen aller anderen Forscher zurückzuführen, scheint mir doch die obige Auffassung, auf die ich von Hrn. Fürth freundlichst hingewiesen wurde, durchaus nicht der Plausibilität zu entbehren, da ja die eingangs erwähnten[3]) Messungen von Colley, Lattey, Mie, Weichmann u. a. erwiesen hatten, daß das Wasser und verschiedene wäßrige Lösungen gerade in diesem Frequenzgebiet ein Absorptionsspektrum besitzen.

Die theoretische Deutung des beobachteten Funktionsverlaufes ist zum ersten Male von Fürth[4]) gegeben worden, der die Änderung der DEK. des Wassers durch die gelösten Substanzen als Superposition zweier Wirkungen, einer erniedrigenden und einer erhöhenden erklärt, von denen die erstere schon bei kleinen Konzentrationen, die letztere erst bei höheren Konzentrationen in Erscheinung tritt. Später ist

1) P. Drude, Wied. Ann. 59. S. 61. 1896.
2) R. Fürth, Ann. d. Phys. 70. S. 63. 1923.
3) Vgl. Fußnote 3, S. 429.
4) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

diese Deutung dann auch von Walden, Ulich und Werner[1]) angenommen worden. Die erniedrigende Wirkung kommt dadurch zustande, daß die Dipole des Wassers durch die starken Felder in der Nähe der Ionen der gelösten Substanz festgehalten werden und so zum Teil der Polarisation durch das äußere Feld verloren gehen.[2]) Die Ionen werden dabei hydratisiert. Die Erhöhung der DEK. hat man dem Auftreten von Komplexen mit hohem Dipolmoment zuzuschreiben, welche entweder aus undissoziierten Molekülen des Elektrolyten, oder aus anderen Ionenkomplexen oder aber aus Verbindungen der Ionen mit den Dipolen des Wassers gebildet sind.[3])

Der experimentelle Befund stimmt mit dem theoretischen insofern überein, als sich erstens, wie oben bereits erwähnt, hieraus die charakteristische Gestalt der $\varepsilon(c)$-Kurven erklären läßt. Ferner folgt aus der Theorie, daß die Änderungen der DEK. um so größer sein müssen, je stärker cet. par. die Felder um die Ionen sind, da hierdurch sowohl die Hydratation als auch die Komplexbildung erleichtert wird. Nun sind aber die Ionenfelder um so stärker, je kleiner die Ionenradien sind. Wir sollten also erwarten, daß die Steilheit des absteigenden Astes der $\varepsilon(c)$-Kurven mit der Ionengröße abnimmt, und das Minimum mit abnehmender Ionengröße immer tiefer wird und gleichzeitig nach links rückt. Dies ist nun, wie ein Blick auf die Fig. 6 zeigt, in der Tat der Fall. Vergleichen wir die Reihe der untersuchten Chloride, so sehen wir, daß sich nach den obigen Gesichtspunkten die Kationen dieser Verbindungen in einer Reihe folgendermaßen anordnen: K, Na, Li, H. Dies ist nun aber genau die Reihenfolge dieser Elemente im periodischen System, und zwar nehmen, wie aus den Arbeiten von Born[4]) hervorgeht, die Ionenradien in dieser Reihe regelmäßig ab.

Der Erniedrigungseffekt läßt sich nach verschiedenen theo-

---

1) P. Walden, H. Ulich u. H. Werner, a. a. O.

2) Diese Deutung ist zum ersten Male von O. Blüh, Ztschr. f. Phys. 25. S. 220. 1924 gegeben worden; vgl. ferner E. Hückel, Ztschr. f. Phys. 26. S. 93. 1925; H. Sack, Phys. Ztschr. 27. S. 206. 1926.

3) Vgl. R. Fürth, Ann. d. Phys. 70. S. 63. 1923; O. Blüh, Ztschr. f. phys. Chem. 106. S. 341. 1923

4) M. Born, Ztschr. f. Phys. 1. S. 221. 1920.

retischen Ansätzen quantitativ behandeln[1]), ein Vergleich der beobachteten DEK.-Werte mit den nach der Theorie berechneten zeigt zwar, wie oben erwähnt, die richtige Reihenfolge mit dem Ionenradius, dagegen keine quantitative Übereinstimmung. Die theoretischen Erniedrigungen sind viel kleiner als die beobachteten. Daraus müssen wir schließen, daß in Wirklichkeit die Hydratation der Ionen viel größer ist, als man sie nach dieser Theorie erwarten sollte, was aber mit einer Reihe anderweitiger Erfahrungstatsachen bezüglich von Lösungen im Einklang zu sein scheint. Es erscheint notwendig, die Theorie im Hinblick auf diese Unstimmigkeiten entsprechend zu verbessern. Was den Erhöhungseffekt betrifft, so ist es zunächst ebenfalls auffallend, daß, wie man aus den Lagen der Minima in unseren Kurven schließen muß, die Komplexbildung in diesen Lösungen schon bei Konzentrationen von 0,05-norm. einsetzt, für die man sonst allgemein in starken Elektrolytlösungen in Wasser vollständige Dissoziation anzunehmen pflegt.[2]) Doch findet man auch zu dieser Erscheinung bemerkenswerte Parallelen. So hat z. B. Ullmann[3]) gefunden, daß in einer Elektrolytlösung ($KMnO_4$) der Diffusionskoeffizient im Gebiete von 0 bis $^1/_2$ Prozent, d. i. von 0 bis 0,03-norm. auf den dritten Teil seines Wertes für unendliche Verdünnung herabsinkt, was darauf zurückzuführen ist, daß sich die Teilchen der Lösung zu Komplexen zusammenschließen. Wir sehen also auch hier, wie bei unseren Versuchen, einen Hinweis auf die Bildung von Komplexen bei so kleinen Konzentrationen. Es wäre interessant, auch diese Erscheinung theoretisch zu deuten. Ebenso ist bisher die erwähnte Dispersion beim Übergang zu den hohen Frequenzen, d. h. das sehr starke Zurückgehen der beobachteten Effekte bei diesen Frequenzen, theoretisch unerklärt.

Was die gemessene Temperaturabhängigkeit der 0,4 Promille NaCl-Lösung betrifft, so kann man auch hier einen Vergleich mit Beobachtungen anderer Autoren direkt nicht vornehmen, da solche Untersuchungen bisher noch nicht angestellt

1) Vgl. Fußnote 2, S. 453.

2) Vgl. die eingangs erwähnten Arbeiten von P. Debye und E. Hückel und von N. Bjerrum.

3) E. Ullmann, Ztschr. f. Phys. 41. S. 301. 1927.

worden sind. Zum Vergleich stehen nur die zahlreichen Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der DEK. des Wassers zur Verfügung[1]), die übereinstimmend einwandfrei gezeigt haben, daß die DEK. des Wassers mit der Temperatur abnimmt, wie es die Debyesche Theorie der Dielektrika verlangt. Ein Vergleich der neuesten dieser Untersuchungen von Frl. L. Kockel[2]) mit den unsrigen zeigt, daß die Abnahme der DEK. pro 1° C für das reine Wasser ungefähr halb so groß ist wie für die untersuchte Kochsalzlösung. Auch diese Tatsache harrt ihrer theoretischen Deutung.

Zusammenfassung

1. Die Fürthsche Methode zur Messung der DEK. gutleitender Flüssigkeiten wird verbessert und zur einwandfreien Messung der DEK. von Elektrolytlösungen bis zu Leitfähigkeiten von $4 \cdot 10^{-3}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit einem mittleren Fehler von 2 bis 3 Proz. brauchbar gemacht.

2. Mit dieser Methode werden bei einer Frequenz von 50 Per/Sek. Messungen der DEK. von Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration durchgeführt, und zwar für KCl, NaCl, LiCl, HCl und NaOH in Wasser. Die Kurven zeigen durchgehends mit wachsender Konzentration zunächst eine Abnahme der DEK. bis zu einem Minimum, hierauf wieder ein Anwachsen bis über den Wert der DEK. des Wassers hinaus, worauf sie dann allmählich in einen Sättigungswert einzubiegen scheinen.

3. Die Steilheit des absteigenden Astes nimmt bei den Chloriden in der Reihenfolge der Kationen K, Na, Li, H zu, gleichzeitig rückt das Minimum zu immer kleineren Konzentrationen und wird immer tiefer.

4. Die Messungen der DEK. von KCl- und LiCl-Lösungen in Wasser bei der Frequenz 10^6 Per/Sek. von Sommer fügen sich in die gemessenen Kurven sehr gut ein, die DEK. dieser Lösungen haben also in dem Frequenzintervall von 50 bis 10^6 Per/Sek. keine Dispersion. Die Messungen von Hellmann

1) Literaturübersicht in dem oben zitierten Artikel von E. Schrödinger.

2) L. Kockel, Ann. d. Phys. 77. S. 417. 1925.

und Zahn bei der Frequenz $3 \cdot 10^8$ Per/Sek. ergeben nur unwesentliche Beeinflussungen der DEK. des Wassers durch die gelösten Salze, so daß also das Frequenzgebiet von 10^6 bis $3 \cdot 10^8$ Per/Sek. ein Dispersionsgebiet der DEK. sein muß.

5. Die beobachtete Gestalt der Funktion $\varepsilon(c)$ läßt sich nach dem Vorgange von Fürth durch eine Superposition der Richtwirkung der Ionen auf die Dipole des Wassers und der Bildung von Ionenkomplexen deuten. Quantitative Übereinstimmung mit der Theorie in ihrer jetzigen Gestalt besteht nicht, wohl aber eine qualitative Übereinstimmung bezüglich der Gestalt der Kurven in Abhängigkeit vom Radius der gelösten Ionen.

Prag, April 1927.

Zusatz bei der Korrektur

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien in der Phys. Zeitschr. 28. S. 199. 1927 eine Arbeit von H. Sack, in der einige Resultate von Bestimmungen der DEK. von Elektrolytlösungen nach der Methode von Nernst mit $2 \cdot 10^6$ Per/Sek. bis zu Konzentrationen von $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter mitgeteilt werden. In dem kleinen untersuchten Konzentrationsbereich kann man die gefundenen Erniedrigungen der DEK. als lineare Funktionen von c ansehen, die sich durch eine Formel von der Gestalt

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \gamma \cdot c)$$

darstellen lassen. Der Wert der Konstanten γ ergab sich zu 6,9 für KCl, 7,1 für NaCl und 7,4 für LiCl. Gemäß Fig. 6 lassen sich unsere Beobachtungen ebenfalls für kleine c durch die obige Formel darstellen mit folgenden Werten der Konstanten: 6,5 für KCl, 14 für NaCl und 16 für LiCl. Die Übereinstimmung für KCl ist vollkommen, für die beiden anderen Salze weniger gut, was aber darauf beruhen dürfte, daß von mir so kleine Konzentrationen nicht untersucht wurden und daher der Anfang der Kurven mehr oder weniger willkürlich ist. Die Größenordnung ist jedenfalls dieselbe. Herr Sack gibt auch eine theoretische Deutung der obigen Formel auf Grund der Richtung der Wasserdipole im Ionenfeld, wobei sich der Wert von γ, unabhängig vom Ionenradius, zu 3,0 ergibt. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten beweist die qualitative Richtigkeit der theoretischen Vorstellung, die tatsächliche Diskrepanz der Zahlenwerte und die Tatsache, daß die Theorie die Abhängigkeit vom Ionenradius nicht richtig wiedergibt, scheint aber doch darauf hinzudeuten, daß die in der Theorie steckenden vereinfachenden Annahmen zur Darstellung der wahren Verhältnisse nicht ganz genügen.

(Eingegangen 23. April 1927)

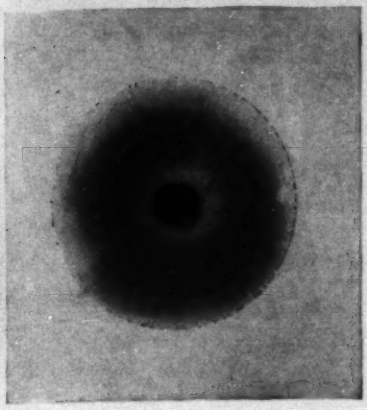


Fig. 2

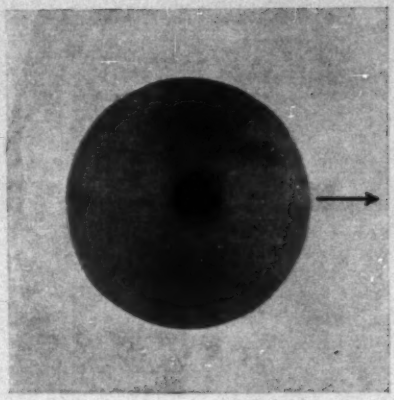


Fig. 3

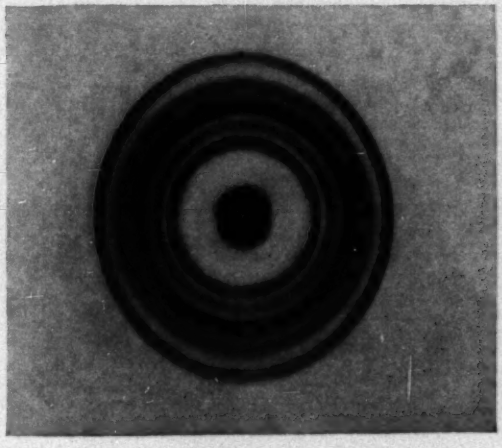


Fig. 4

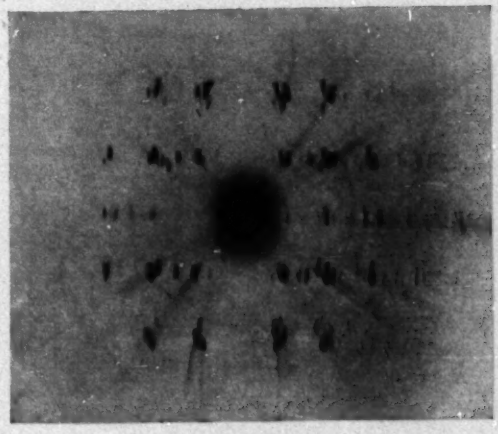


Fig. 5

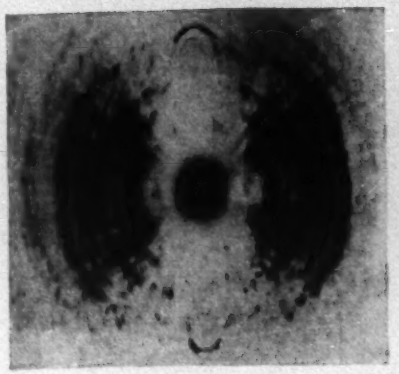


Fig. 6

Fig. 7

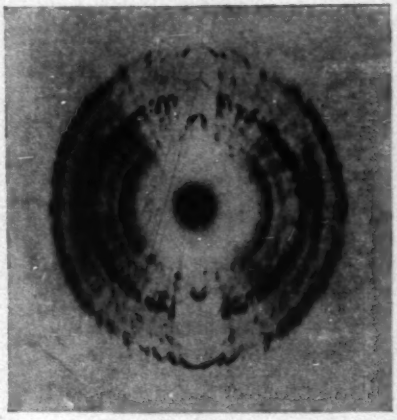


Fig. 8

Fig. 9

1927 № 12

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme C_v an Gasen; von Max Trautz*

I. Die Prinzipien der Methode und die bei ihrer Erfüllung erreichbare Genauigkeit

Inhaltsverzeichnis. A. Die Grundlagen. — B. Die Meßmethode und der Geltungsbereich ihrer Grundsätze. — 1. Annahme thermometrischer C_v-Messung; die Relativmessung. a) Absolutmessung der Molarwärme C_v. b) Relativmessung der Molarwärme C_v: α) Gleiche Wärmemengen werden zugeführt, β) Die Molzahlen an den Volumina gemessen, γ) Differentialthermometer verwendet. c) Der Doppelversuch: α) Ideale Gase mit temperatur*un*abhängiger Molarwärme, β) Ideale Gase mit temperatur*ab*hängiger Molarwärme, γ) Unideale Gase mit temperatur*ab*hängiger Molarwärme: 1. Verhältnis der Gegengasmolzahlen nicht gleich dem der Volumina, 2. Molzahlen von Meß- und Normalgas nicht gleich. — 2. Manometrische Temperaturvergleichung; Differentialmanometrische Nullmethode. a) Annahme gleichförmiger Erwärmung und Drucksteigerung: α) Ideale Gase mit konstantem C_v, β) Ideale Gase mit temperaturabhängigem C_v, γ) Unideale Gase mit temperaturabhängigem C_v. b) Nachweis, daß gleichförmige und ungleichförmige Erwärmung des Gasraums gleich wirkt: α) Der Druck im ganzen Gasraum sei jeweils gleichförmig verteilt: 1. Ideale Gase mit temperatur*un*abhängigem C_v, 2. Ideale Gase mit temperaturabhängigem C_v, 3. Unideale Gase: 1′. Volumenabhängigkeit von C_v, 2′. Abhängigkeit des Druckkoeffizienten $\partial p/\partial T$ von p und T; β) Der Druck im Gasraum sei noch ungleichförmig verteilt. — 3. Die physikalische Bedeutung der gemessenen C_v-Werte, ihre Bezugstemperaturen und Bezugsdichten. a) Ideale Gase: α) Konstantes C_v, β) Temperaturabhängiges C_v. b) C_v bei unidealen Gasen. — 4. Die Messung von C_v an Gasgemischen und die Berechnung der C_v-Werte für ihre einzelnen Bestandteile. a) Ideale Gase: α) Konstantes C_v, β) Temperaturabhängiges C_v. b) Unideale Gase. — C. Die Genauigkeit der *gemessenen* Größen und ihr Einfluß auf den Zahlwert von C_v. — I. Die Reinheit der Gase. — 1. Meßgase. a) C_v-Hauptgas ist gesucht: α) Reinheit des Hauptgases, β) Genauigkeit der Restgaszusammensetzung, γ) Der Einfluß von Fehlern bei verschiedenen Restgasen. b) C_v-Beigas ist gesucht: α) Reinheit des Hauptgases, β) Die Beigasbestimmung. — II. Normalgase. a) Luft als Normalgas. b) Edelgas als Normalgas. — 2. Der Zahlwert von C_{v_0}. a) Genauigkeit bisheriger Angaben: α) Luft, β) Edelgase. b) Temperaturkoeffizient bisheriger C_{v_0}-Werte. c) Die

erreichbare Genauigkeit von C_v: α) Luft, β) Edelgase. — 3. Die Genauigkeit der Volumenangaben; Messungen von Hrn. Erich Leonhardt. a) Die Volumenbestimmung der Flaschen: α) Gewichtssatzfehler, β) Fehler der Wage, γ) Auftrieb, δ) Verluste an Wasser im Lauf der Wägung, ε) Temperaturfehler, ζ) Bezugstemperatur des Flaschenvolumens, η) Prozentualer Einfluß des Flaschenvolumenfehlers. b) Volumenbestimmung der Ölpipetten. c) Volumen der Teile in den Flaschen. d) Volumen des Öls. — 4. Genauigkeit der Gaskorrektionsfaktoren. a) Dichten. b) Spannungskoeffizienten. c) Methoden zu unmittelbarer Messung der Dichten und der Spannungskoeffizienten. d) Reduktion von C_v auf $v = \infty$. — D. Zusammenfassung.

A. Die Grundlagen

Grundsätze der Meßmethode

1. Das Verhältnis der bei konstantem Volumen einem Mol Gas zugeführten Wärmemenge zur dadurch erzeugten Temperatursteigerung, das die Molarwärme bei konstantem Volumen definiert, wird nicht selbst gemessen, sondern mit dem für ein Normalgas, am besten Luft oder Edelgas, verglichen: *Relativmessung*. Soweit C_v für Edelgas, wie man bisher annimmt, genau gleich $3R/2$ ist, gibt Messung mit ihm als Normalgas unmittelbar den *Absolutwert* von C_v so genau, als man R kennt.

2. Auch die Temperatursteigerungen werden nicht selbst gemessen, sondern auf ein solches Verhältnis zur Temperatursteigerung im Vergleichsgas gebracht, daß die Drucke in beiden Gasen einander gleich bleiben: *Manometrische Nullmethode*. Die *Gase* sind *ihre eigenen Thermometer*.

3. Die Erwärmung der Gase durch gleiche Wärmemengen findet räumlich und zeitlich ungleichförmig, je etwa in der Mitte der Gasmassen statt. Dadurch wirken die *Gase* als *ihre eigenen Wärmeschutzmäntel*.

Wir besprechen zuerst die Meßmethode und den Geltungsbereich ihrer Grundsätze. Dann die Genauigkeit derjenigen Größen, die man mißt, und ihren Einfluß auf den Zahlwert von C_v. Darauf die Genauigkeit der Nullmanometrie und die manometrische Empfindlichkeitsgrenze der Methode. Endlich die Genauigkeit der Konstanz der Wärmemengen. Zuletzt die Meßbereicherweiterung, Anwendungsbereich und Aufgaben der Methode.

B. Die Meßmethode und der Geltungsbereich ihrer Grundsätze

Zwar messen wir manometrisch, aber man versteht das Verfahren leichter, wenn man zuerst annimmt, man mäße thermometrisch.

1. Annahme thermometrischer C_v-Messung

Die Relativmessung

a) Absolutmessung der Molarwärme C_v

Für die *Absolutmessung der Molarwärme* C_v bedarf man laut Definition:

$$M \cdot C_v \cdot \Delta T = U \tag{1}$$

der Kenntnis der Wärmemenge U, der Gasmolzahl M und der absoluten Temperaturdifferenz ΔT.

b) Relativmessung der Molarwärme C_v

α) Gleiche Wärmemengen werden zugeführt

Eine *Relativmessung der Molarwärme*, bezogen auf die bekannte Molarwärme eines Normalgases, kann man darauf gründen, daß man dem Normalgas und dem Meßgas gleiche Wärmemengen zuführt und ihr Molzahlverhältnis abändert, bis die in ihnen erzeugten Temperatursteigerungen ΔT einander gleich sind. Liegen alsdann M_0 Mol Normalgas und M Mol Meßgas vor, und sind die zugehörigen Molarwärmen C_{v_0} und C_v, so ist nach (1):

$$M_0 \cdot C_{v_0} \cdot \Delta T = M \cdot C_v \cdot \Delta T; \text{ also } \frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{M_0}{M}. \tag{A u. B}$$

D. h. die Molzahlen verhalten sich umgekehrt wie die zugehörigen Molarwärmen.

β) Die Molzahlen an den Volumina gemessen

Zur Ermittlung der Molzahlen mißt man am einfachsten die Volumina. Ihr Verhältnis ist gleich dem der Molzahlen.

γ) Differentialthermometer

Läßt ein Differentialthermometer zwischen zwei mit gleichen Wärmemengen geheizten Gasmassen Gleichheit ihrer Temperatursteigerungen feststellen, so können wir aus der bekannten Molarwärme des Normalgases und dem genannten Molzahlverhältnis nach (A u. B) das C_v für das Meßgas berechnen.

Genaue Gleichheit der beiden Wärmemengen experimentell zu erreichen, ist schwierig; sind sie *nicht* gleich, so ist

ihr Verhältnis nicht leicht genau genug zu ermitteln. Deshalb benützt man besser folgendes Differentialverfahren:

c) Der Doppelversuch

α) *Ideale Gase mit temperaturunabhängiger Molarwärme*

1. Führt man gleichen Molzahlen zweier verschiedener Gase je die gleiche Wärmemenge zu, so verhalten sich ihre *Temperaturzuwüchse* genau *umgekehrt wie die Molarwärmen*:

$$(C) \qquad M_0 \cdot C_{v_0} \cdot \Delta T_0 = M \cdot C_v \cdot \Delta T; \quad \text{also} \quad \frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{\Delta T_0}{\Delta T}.$$

Eine geeignete Anordnung zur Bestimmung des Verhältnisses dieser Temperaturzuwüchse, von denen sich ΔT_0 auf das Normalgas mit der Molarwärme C_{v_0}, ΔT aber auf das Meßgas mit der gesuchten Molarwärme C_v bezieht, bietet schon das b) β beschriebene Verfahren.

2. Schaltet man nämlich bei beiden unter c) α) 1. genannten Erwärmungsversuchen, die von gleichem Druck und gleicher Temperatur beider Gase ausgehen sollen, gegen die da genannten *gleichen* Molzahlen *verschiedener* Gase *verschiedene* Molzahlen *gleichen* Gases, und führt man auch diesen beiden letzteren genau gleiche Wärmemengen zu, so kann man diese entgegengeschalteten „Gegengas"-Massen stets so bemessen, daß ihre *Temperatursteigerung gerade gleich der im jeweils gegenüberliegenden Gas* ist. Ruft man beide Temperatursteigerungen gleichzeitig hervor, so bleibt also ein Differentialthermometer zwischen den jeweils einander gegenüberliegenden Massen in Ruhe.

Da es nur auf die Temperatursteigerung ankommt, darf die Ausgangstemperatur der Gegengasmasse in beiden Erwärmungsversuchen — wir nennen letztere die beiden Teile des Doppelversuchs — verschieden sein und sich auch von der Temperatur der ihnen gegenüberliegenden Gase unterscheiden.

Die Temperaturzuwüchse in den abgepaßten Gegengasmolzahlen, den *„Meßkapazitäten" verhalten sich* dann offenbar *genau umgekehrt wie die Molzahlen an Gegengas.*

Denn wenn die Molarwärmen C_{v_m} der variierten Gegengasmengen m und m_0 in beiden Teilen des Doppelversuchs gleich waren, und auch die ihnen zugeführten Wärmemengen,

so fällt die Molarwärme der variierten Gegengasmassen heraus, und es wird:

$$m_0 \cdot C_{v_{m_0}} \cdot \Delta T_0' = m \cdot C_{v_m} \cdot \Delta T'. \tag{D}$$

Als Gegengas ist Luft bequem.

So ist jetzt durch eine geeignete Anordnung das Verhältnis der Temperaturzuwüchse in Gleichung (C) bestimmt.

Denn in beiden Teilen des Doppelversuchs floß den Gegengasmassen, die variiert wurden, genau dieselbe Wärmemenge zu; und eine im allgemeinen von ihr verschiedene, aber wieder für beide Teile des Doppelversuchs genau gleiche floß in die den variierten Massen gegenüberliegenden Gase; und in beiden Teilen des Doppelversuchs war der Temperaturzuwuchs in einander gegenüberliegenden Massen jeweils gleich, d. h. man hatte:

$$\frac{\Delta T_0'}{\Delta T'} = \frac{\Delta T_0}{\Delta T}. \tag{E}$$

Setzen wir dies in (C) und (D) ein, so fällt das Verhältnis der Temperaturzuwüchse heraus, und wir erhalten [umgekehrt als in (B)] die Gleichung:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{M}{M_0}. \tag{F}$$

Das Verhältnis der Meßkapazitäten ist gleich dem der Molarwärmen der jeweils ihnen gegenüberliegenden Gase.

Darin ist M_0 die Masse Gegengas, die gegen Normalgas geschaltet war, M die gegen Meßgas geschaltete. C_v ist die Molarwärme des Meßgases, C_{v_0} die der mit ihm vertauschten Normalgasmenge. Da den Molzahlen bei idealen Gasen die Volumina streng proportional sind, kann den M und M_0 in Gleichung (F) ebenso streng die Bedeutung der Volumina beigelegt werden.

β) Ideale Gase mit temperaturabhängiger Molarwärme

Dafür gelten im allgemeinen dieselben Erwägungen, mit einiger Abänderung.

1. Um in (F) *wahre* Molarwärmen, nicht mittlere zu erhalten, muß man die *Temperatursteigerungen* der Meßgase *so klein* wählen, daß die Änderung von C_v mit ΔT in der Fehlergrenze bleibt, und zwar für jede der vier benützten Gasmassen:

$$\frac{\Delta C_v}{\Delta T} < \text{Versuchsfehler}. \tag{G}$$

2. Jetzt muß die *Ausgangstemperatur der variierten Gegengasmassen* in beiden Teilen des Doppelversuchs *soweit gleich* sein, daß ihre unvermeidliche kleine Verschiedenheit abermals keine merkliche Änderung, diesmal am C_v des Gegengases bedingt. Sonst fällt die Molarwärme der variierten Gegengasmassen, im Gegensatz zu (D) nicht heraus. Vielmehr erhält man dann:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \cdot \frac{C}{C_0}, \tag{2}$$

wo C und C_0 dem variierten Gegengas, in praxi also dem Normalgas angehört.

Da es Erfahrungsfrage ist, ob C_v von der Temperatur merklich abhängt — bisherige Methoden ließen es an einatomigen Gasen noch nicht feststellen, waren aber auch lange nicht so empfindlich wie die vorliegende —, so arbeitet man praktisch stets so, als bestände Temperaturabhängigkeit. Die allgemeinen Fälle der Praxis aber sind:

γ) Unideale Gase mit temperaturabhängiger Molarwärme

Hier bleiben die Forderungen unter β) bestehen, und es treten zu Formel (2) von den Gasabweichungen bedingte Korrektionsglieder hinzu:

1. Verhältnis der Gegengasmolzahlen nicht gleich dem der Volumina

Das Verhältnis der Gegengasmolzahlen [Gleichung (F)] ist nicht mehr einfach das der variierten Gegengasvolumina. Sondern jedes Gegengasvolumen ist mit der wahren Gasdichte des Gegengases bei den Zustandsbedingungen, die bei Abschließung seiner Menge gegen außen herrschten, zu multiplizieren.

Das Verhältnis der wahren Gasdichten der beiden variierten Gegengasmassen wäre dann streng gleich eins, wenn der Zustand beider Massen im Augenblick der Abschließung der Gasmassen (etwa durch Hähne) gegen außen genau gleich wäre. Es wäre selbst dann nur um etwa 1—2 v. H. von eins verschieden, wenn der eine Zustand ganz ideal, der andere etwa so wie der von Cl_2 bei 20° und 1 Atm. wäre. Der tatsächliche Unterschied der Zustände des Gegengases beträgt aber nur weniger als 2 v. H. davon, so daß sich der Quotient der beiden Gasdichten unter allen Umständen um weniger als 0,4 v. T. von eins unterscheidet. Deshalb wäre die Gasunvollkommenheit des variierten Gegengases selbst dann zu vernachlässigen, wenn man (etwa zur Messung sehr großer Molarwärmen) das sehr unvollkommene CO_2 benützen *wollte*.

2. Molzahlen von Meß- und Normalgas nicht gleich

Auch die mit gleicher Wärmemenge gespeisten *Molzahlen von Meß- und Normalgas*, die man in gleichem Volumen vergleicht, sind nicht mehr einander gleich, sondern stehen im Verhältnis der wahren Gasdichten von Meß- und Normalgas unter den Bedingungen, worunter sie *abgeschlossen* wurden:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \cdot \frac{D}{D_0} \cdot \frac{C}{C_0}. \tag{3a}$$

Es ist (vgl. weiter unten) zu bestimmten Zwecken nötig, nicht genau gleiche Volumina von Meß- und Normalgas zu benutzen; sind sie v_0 und v, so gilt allgemein:

$$\frac{C}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \cdot \frac{C}{C_0} \cdot \frac{v_0}{v} \cdot \frac{D_0}{D}. \tag{3b}$$

Also haben wir bis jetzt, jeweils der Eins naheliegend, je eine Korrektion: für Gegengasmolarwärme und Gegengasvolumen, Meß- und Normalgasvolumen, Meß- und Normalgasdichte.

Die Dichtekorrektionen kann man durch unmittelbare Dichtemessung bestimmen, oder durch Berechnung nach D. Berthelot oder J. J. van Laar (vgl. weiter unten S. 468 u. 484).

2. Manometrische Temperaturvergleichung Differentialmanometrische Nullmethode

a) Annahme gleichförmiger Erwärmung und Drucksteigerung

α) *Ideale Gase mit konstantem C_v*

Greifen wir auf *einfache Relativmessung von C_v* [Gleich. (B)] zurück. Als Differentialthermometer [vgl. (2b, 3)] dient bei idealen Gasen am einfachsten ein *Differentialmanometer*.

Wachsen die Drucke zweier anfangs beliebig temperierten idealen Gasmassen bei Erwärmung um gleichviel, so sind nach dem Gasgesetz

$$\begin{cases} p' - p_0' = \frac{n'}{v'} \cdot R(T' - T_0') \\ \text{und} \quad p - p_0 = \frac{n}{v} \cdot R(T - T_0) \end{cases} \tag{B, 3 u. 4}$$

auch die Temperatursteigerungen gleich, falls die Gas*konzentrationen* in beiden Fällen gleich sind:

$$\frac{n'}{v'} = \frac{n}{v}. \tag{B, 5}$$

Diese sind durch die Bedingungen bestimmt, die bei Abschließung der Gasmengen herrschen:

(B, 6 u. 7) $$\frac{n'}{v'} = \frac{p'_{00}}{RT_{00}'} \quad \text{und} \quad \frac{n}{v} = \frac{p_{00}}{RT_{00}}.$$

Sind, was im allgemeinen so ist, die Drucke oder Temperaturen für die Augenblicke der Abschließung der manometrisch verglichenen Gasmassen einander nicht gleich, so hat man (B, 6 u. 7) in (B, 3 u. 4) zu substituieren, also mittels der „Abschließungs"drucke und -temperaturen zu korrigieren.

Also ist *am Ausschlag Null des Differentialmanometers die Gleichheit der absoluten Temperatursteigerung anfangs gleichtemperierter und anfangs unter gleichem Druck stehender idealer Gase zu erkennen.*

Man sperrt das Gegengas durch Öl ab und variiert sein Volumen durch Änderung der Menge von Sperröl in der „Ölflasche", bis der Ausschlag des Manometers zwischen ihr und der „Meßflasche" Null wird. Deshalb ist das Gegengas stets nur bei Zimmertemperatur zu verwenden.

Um trotzdem verschiedene Temperaturen von Normalgas und Meßgas haben zu können, ward zum *Doppelversuch* übergegangen. Hier sind die variierten Gegengasmassen in der Ölflasche, die verglichenen Gasmassen von Normal- und Meßgas in der Meßflasche enthalten.

Setzen wir die Gleichungen für den differentialmanometrischen Doppelversuch sogleich so an, daß wir Gleichheit nicht mehr der ΔT, sondern der Δp annehmen, wie es auch wirklich beobachtet wird.

Die variierten Gegengasmolzahlen m_a und m_b (in der Ölflasche) stehen in den folgenden Gleichungen links, die untereinander etwa gleichvolumigen Molzahlen m_a' (Normalgas) und m_b' (Meßgas) (in der Meßflasche) rechts. Der erste Teil des Doppelversuchs ist mit I., der zweite mit II. bezeichnet. C_{va} ist die Molarwärme des Gegengases in der Ölflasche beim ersten, C_{vb} dieselbe beim zweiten Teil des Doppelversuchs, C'_{va} die des Normalgases in der Meßflasche beim ersten Teil des Doppelversuchs, C'_{vb} die des Meßgases beim zweiten Teil. Die Gasvolumina v mit entsprechenden Indizes gehören dazu. Die Druck- und Temperaturdifferenzen beziehen sich jeweils auf Anfangsmoment (Index 0) und Ablesemoment (ohne Index) der Heizung der Gasmassen.

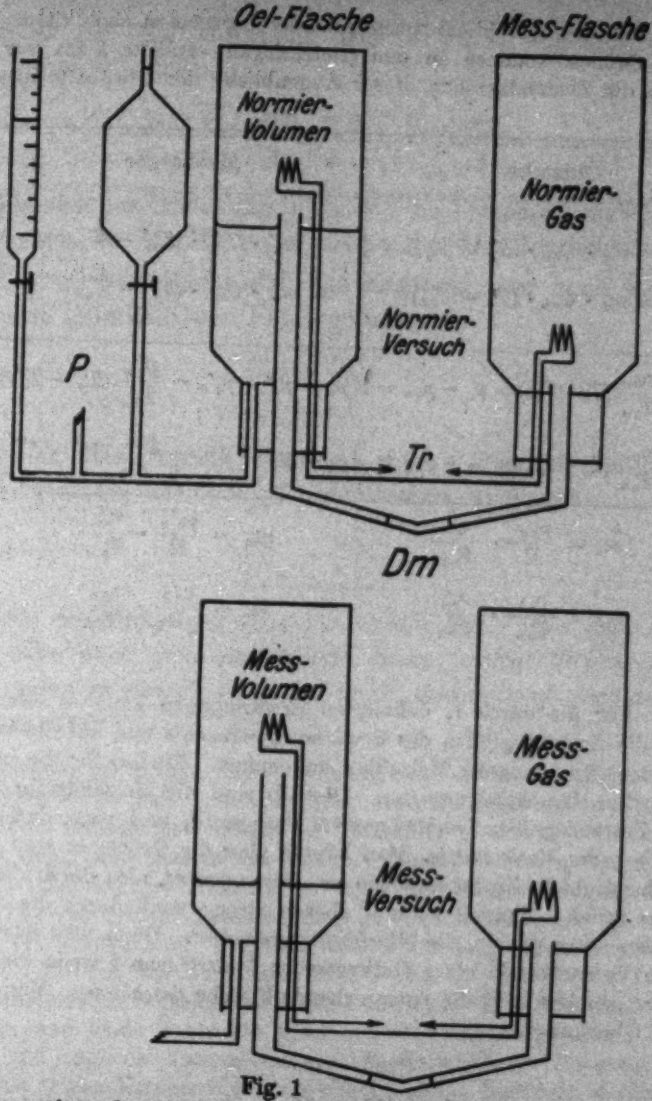


Fig. 1

Die Figur zeigt *oben den 1. Teil (Normierversuch) unten den 2. Teil (Meßversuch) des Doppelversuchs* schematisch; die untere ist analog der oberen ergänzt zu denken; doch ist schon die obere durch Weglassung von Zuführungsrohren und anderen Teilen so vereinfacht, daß nur das zum Verständnis dieser Abhandlung nötige übrig ist: Bei *P* liegen an Schläuchen die Meßpipetten und die Meßbürette für das in der Ölflasche enthaltene Sperröl, das oben das Normiervolumen, unten das Meßvolumen an Luft abgrenzt. Dies ist dann das Luftvolumen in der Ölflasche; daran schließt das Volumen der Verbindung zum Differentialmanometer *DM*. Entsprechend geht ein Verbindungsrohr von diesem zu der Meßflasche, worin das Gasvolumen immer gleich ist. Bei *Tr* ist der Transformator eingeschaltet zu denken. Die Figur ist für den Fall der Serienschaltung gezeichnet.

Auf den Abschließungsmoment der Gasmassen nach außen bezügliche Größen kommen in den Gleichungen explizite nicht vor. Also gehen die Zustandsgrößen dieser Augenblicke nicht explizite in sie ein.

	Ölflasche	Meßflasche	
3c)	1. I. $m_a \cdot C_{va} \cdot (T_a - T_{0a}) =$	$m_a' \cdot C_{va}' \cdot (T_a' - T_{0a}') =$	*Konstanz der Wärmemengen*
	1. II. $= m_b \cdot C_{vb} \cdot (T_b - T_{0b})$	$= m_b' \cdot C_{vb}' \cdot (T_b' - T_{0b}')$	Gilt allgemein, unabhängig von Zustands-Gleichung
3d)	2. I. $\frac{p_{0a}}{T_{0a}}(T_a - T_{0a}) = p_a - p_{0a} = \Delta p_a = p_a' - p_{0a}' = \frac{p_{0a}'}{T_{0a}'}(T_a' - T_{0a}')$		Voraussetzung: Gasgesetz.
	2. II. $\frac{p_{0b}}{T_{0b}}(T_b - T_{0b}) = p_b - p_{0b} = \Delta p_b = p_b' - p_{0b}' = \frac{p_{0b}'}{T_{0b}'}(T_b' - T_{0b}')$		*Spannungsdiff.-Gleichungen*
3e)	3. I. $m_a = \frac{p_{0a}}{R} \cdot \frac{v_{0a}}{T_{0a}}$	$m_a' = \frac{p_{0a}'}{R} \cdot \frac{v_{0a}'}{T_{0a}'}$	Voraussetzung: Gasgesetz.
	3. II. $m_b = \frac{p_{0b}}{T_{0b}} \cdot \frac{v_{0b}}{T_{0b}}$	$m_b' = \frac{p_{0b}'}{R} \cdot \frac{v_{0b}'}{T_{0b}'}$	*Dichte-Gleichungen*

Für die durch 1. definierten Erwärmungen kann es offenbar nur auf die Zustandsgrößen des Erwärmungsmoments und auf die in diesem Moment vorhandenen Molzahlen ankommen. Ebenso für die in 2. dargestellten Drucksteigerungen. Deshalb sind die Molzahlen in 3. durch die Zustandsgrößen im Meßmoment dargestellt, und zwar durch die im *Anfang des Meßmoments*. Man könnte aber die Größen m statt wie in 3. auch durch die Zustandsgrößen im *Ablesemoment*, also durch die Größen ohne Index 0 darstellen, und ebenso streng auch durch die Zustandsgrößen lang vorher, im *Abschließungsmoment*. Denn vom letzteren bis zum Versuchsende eines Halbversuchs ändert man jeweils die Molzahl nicht, sondern läßt die entsprechende Flasche *geschlossen*. Man hat also die Gleichungen:

$$\text{(f)} \qquad \frac{p_{0a}}{T_{0a}} = \frac{p_a}{T_a} = \frac{p_s}{T_s},$$

worin die mit s bezeichneten Größen sich auf den Abschließungsmoment beziehen.

Da jede Hälfte eines Doppelversuchs ihre besonderen Indizes trägt, enthalten unsere Gleichungen keine Einschränkung ihrer Allgemeinheit, die nicht schon aus den Indizes zu ersehen wäre. Deshalb erhält man durch Einsetzung der Ausdrücke für die Temperaturzuwüchse aus (B, 3 u. 4) und der

Ausdrücke für die Molzahlen aus (B, 6 u. 7) allgemein und streng vermöge Kürzung:

$$\text{(g)} \qquad \begin{cases} v_{0a} \cdot C_{va} \cdot \Delta p_a = v_{0b} \cdot C_{vb} \cdot \Delta p_b \\ v'_{0a} \cdot C'_{va} \cdot \Delta p_a = v'_{0b} \cdot C'_{vb} \cdot \Delta p_b . \end{cases}$$

Wie sich aus Gleichung (F) S. 461 die Temperaturzuwüchse heraushoben, so hier die ihnen entsprechenden Druckzuwüchse.

In praxi vereinfacht sich das Ergebnis aber noch weiter, weil meist innerhalb der Fehlergrenzen

$$\text{(h)} \qquad C_{va} = C_{vb},$$

$$\text{(i)} \qquad v'_{0a} = v'_{0b}.$$

Soweit dies zutrifft, kommen wir zu dem mit der [laut h) vereinfachten] Gleichung (2) identischen Ausdruck:

$$\text{(4)} \qquad \frac{C'_{vb}}{C'_{va}} = \frac{v_{0b}}{v_{0a}} .$$

Diese Gleichung gilt also für ideale Gase ohne jede Korrektion, also auch ganz unabhängig davon, welche Drucke oder Temperaturen in den Flaschen bei ihrer Abschließung nach außen herrschten.

Gleichung (g) bringt den — praktisch natürlich im allgemeinen nicht benützten — Fall zum Ausdruck, daß man beim selben Doppelversuch zwei verschiedene Gase in der Ölflasche verwendete, beim ersten Teil das eine, beim zweiten das andere. Denn bei idealen Gasen und temperaturunabhängiger Molarwärme kann die Molarwärme desselben Gases nicht von seinen Zustandsgrößen abhängen, also auch C_{va} nicht von C_{vb} verschieden sein. Praktisch könnte der Fall dann vorkommen, wenn man Edelgas als Normalgas nimmt und bei den beiden Teilen des Doppelversuchs verschieden große Luftanteile darin hat. Dann ist $C_{va} \neq C_{vb}$ und beide Zahlwerte können bei hinreichend genauer Gasanalyse und zugleich hinreichend genauer Kenntnis der Molarwärmen der beiden reinen Komponenten hinreichend genau bestimmt werden.

In praxi kann auch der Fall vorkommen, daß $v'_{0a} \neq v'_{0b}$ ist; d. h. daß man an der Meßflasche zwischen den beiden Teilen desselben Doppelversuchs eine Volumänderung vornahm, z. B. anläßlich Wirkung des „Siphons“ vgl. die nächste Abhandlung über die Methode.

Also erhält man in praxi unter Umständen infolge gleichzeitigen Versagens der Sonderfälle (h) und (i) die aus (g) ableitbare allgemeine Gleichung:

$$\text{(4a)} \qquad \frac{C'_{vb}}{C'_{va}} = \frac{v_{0b}}{v_{0a}} \cdot \frac{v'_{0a}}{v'_{0b}} \cdot \frac{C_{vb}}{C_{va}} .$$

β) Ideale Gase mit temperaturabhängigem C_v

Hier sind einfach die auf S. 461 unter β genannten Erwägungen zu wiederholen. Ein Versagen von (h) S. 467 tritt jetzt *grundsätzlich* immer ein, obwohl wir bereits die Festsetzung trafen, daß die Temperaturzuwüchse stets nur klein sein sollen, denn die Temperaturen des Anfangs beider Teile des Doppelversuchs werden nie streng gleich sein. *Praktisch* jedoch wird (h) auch hier seine Geltung behalten, weil der Temperaturkoeffizient von C_v für Luft (als Gegengas) bei Zimmertemperatur immer noch ausreichend klein, für Edelgase aber praktisch Null ist.

γ) Unideale Gase mit temperaturabhängigem C_v

Die Erwägungen unter β bleiben bestehen. Hinzu kommen folgende neue:

Zwar gilt nach wie vor Gleichungspaar (3c) S. 466, aber die Gleichungen (3d) und (3e) sind mit einer anderen Zustandsgleichung abzuändern.

Da die Unvollkommenheit der in unserem Apparat bei Zimmertemperatur oder darüber und bei 1 Atm. Druck auf C_v untersuchbaren Gase höchstens etwa die von SO_2 ist, so genügt zur Beurteilung der nötigen Abänderungen in 2. und 3. jedenfalls die Gleichung von D. Berthelot in der allgemeinen Form:

(k) $$pv = nRT(1 + ap)$$

nötigenfalls mit empirisch angepaßtem a statt der a-Werte, die man nach Berthelot berechnet. Da stets nur sehr enge Druck- und Temperaturbereiche zu umspannen sind, so sind die *empirisch* für eben diese Bereiche verpaßten a-Werte bestimmt genau genug, um noch auf 0,4 vT Genauigkeit der C_v zu kommen.

Zuerst verallgemeinern wir Gleichung (3) S. 466 und finden laut (k):

3'. I.	$m_a = \frac{p_{0a} \cdot v_{0a}}{RT_{0a}(1+a_{0a}p_{0a})}$	$m_a' = \frac{p_{0'a} \cdot v_{0'a}}{RT_{0'a}(1+a_{0'a}p_{0'a})}$	*Dichte-*
3'. II.	$m_b = \frac{p_{0b} \cdot v_{0b}}{RT_{0b}(1+a_{0b}p_{0b})}$	$m_b' = \frac{p_{0'b} \cdot v_{0'b}}{RT_{0'b}(1+a_{0'b}p_{0'b})}$	Gleichungen

Betrachten wir zur Ableitung der Abänderung von 2. nur die Änderungen der Zustände der Molzahl m_a. Da sie

abgeschlossen ist, und ihr Volumen sich nicht ändert, so bleibt ihre Konzentration konstant. Steigert man die Temperatur von T_{0a} auf T_a, so wächst der Druck von p_{0a} auf p_a nach der Gleichung:

$$(l) \qquad p_a - p_{0a} = \frac{m_a R}{v_{0a}} [T_a(1 + a p_a) - T_{0a}(1 + a_0 p_{0a})]$$

$$(m) \qquad = \frac{p_{0a}(T_a - T_{0a})}{(1 + a_0 p_{0a}) T_{0a}} (1 + \varphi).$$

Darin ist $\varphi \ll 1$ und muß am besten dadurch bestimmt werden, daß man aus:

$$(n) \qquad a = \frac{9}{128} \cdot \frac{\vartheta_0}{\pi_0} \cdot \frac{1}{T} \left[1 - 6 \left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^2\right] = \frac{k}{T} - \frac{b}{T^3}$$

$$(o) \qquad \begin{cases} (T_a - T_{0a}) \varphi = T_a a p_a - T_{0a} a_0 p_{0a} \\ \qquad\qquad = k(p_a - p_{0a}) + b \left[\frac{T^2_a p_{0a} - T^2_{0a} p_a}{T^2_a T^2_{0a}}\right] \end{cases}$$

bestimmt. Setzt man p_{0a} als Faktor aus der zweiten Klammer heraus und benützt

$$(p) \qquad \frac{p_a}{p_{0a}} = 1 + \frac{p_a - p_{0a}}{p_{0a}},$$

so wird noch ohne Vernachlässigung:

$$(q) \qquad \begin{cases} b p_{0a} \left[\frac{T^2_a - T^2_{0a}}{T^2_a T^2_{0a}} - \frac{\frac{p_a - p_{0a}}{p_{0a}}}{T^2_a}\right] \\ \qquad\qquad = b p_{0a} \left[\frac{(T_a + T_{0a})(T_a - T_{0a})}{T^2_a T^2_{0a}}\right] - \frac{b(p_a - p_{0a})}{T^2_a}. \end{cases}$$

Ist, wie praktisch der Fall

$$(r) \qquad (T_a - T_{0a}) \ll T,$$

so ist auch arithmetisches und geometrisches Mittel von T_a und T_{0a} einander ausreichend gleich, und im zweiten Glied

$$(s) \qquad T^2_a \text{ ausreichend} = T^2_{0a}.$$

Dann erhält man als Endergebnis:

$$(t) \qquad \begin{cases} p_a - p_{0a} = (T_a - T_{0a}) \frac{p_{0a}}{T_{0a}} \left[1 + \frac{2b p_{0a}}{T^3_{0a}}\right] \\ \qquad\qquad = (T_a - T_{0a}) \frac{p_{0a}}{T_{0a}} \left[1 + \frac{27}{32} \frac{p_{0a}}{\pi_0} \left(\frac{\vartheta_0}{T_{0a}}\right)^2\right] \end{cases}$$

$$(u) \qquad \underline{(p_a - p_{0a}) = (T_a - T_{0a}) \cdot p_{0a} \cdot \beta.}$$

D. h. die Drucksteigerung Δp ist gleich der Temperatur-

steigerung ΔT, multipliziert mit dem absoluten Druck und dem Spannungskoeffizienten β, der für ideale Gase streng $1/T$ ist. Also ist Δp, wie vorauszusehen war, größer bei unidealen als bei idealen Gasen.

Dieselbe Rechnung ist für alle 4 Molzahlen durchzuführen. So kommt man zu den Gleichungen:

$$2'.\text{I.}\quad \left\{\frac{p_{0a}}{T_{0a}}(T_a - T_{0a})\left(1+\frac{2b_a}{T_{0a}^2}p_{0a}\right) = \Delta p_a = \frac{p'_{0a}}{T'_{0a}}(T'_a - T'_{0a})\left(1+\frac{2b_a}{T_{0a}'^2}p'_{0a}\right)\right\}$$

$$2'.\text{II.}\quad \left\{\frac{p_{0b}}{T_{0b}}(T_b - T_{0b})\left(1+\frac{2b_b}{T_{0b}^2}p_{0b}\right) = \Delta p_b = \frac{p'_{0b}}{T'_{0b}}(T'_b - T'_{0b})\left(1+\frac{2b_b}{T_{0b}'^2}p'_{0b}\right)\right\}$$

Spannungskoeffizienten-Gleichungen

Zieht man jetzt wie S. 467 mit den Gleichungen von S. 466 geschehen, die Gleichungen (3) S. 466 mit den Gleichungen (2') S. 470 und (3') S. 468 zusammen und kürzt $2b/T^3$ mit c ab, unter Beifügung entsprechender Indizes, so wird die allgemeine Gleichung erhalten:

$$(5\,a)\quad \frac{C_{va}(1+a_{0a}p_{0a})(1+c_{0a}p_{0a})\cdot v_{0a}}{C'_{va}(1+a_{0a}p_{0a})(1+c_{0a}p_{0a})\cdot v'_{0a}} = \frac{C_{vb}(1+a_{0b}p_{0b})(1+c_{0b}p_{0b})\cdot v_{0b}}{C'_{vb}(1+a_{0b}p_{0b})(1+c_{0b}p_{0b})\cdot v'_{0b}}.$$

Für die Praxis vereinfacht sich dies noch bedeutend, weil im allgemeinen die Bedingungen (h) und (i) erfüllt sind, und weiter ausreichend genau auch:

(v)(w) $\qquad a_{0a}p_{0a} = a_{0b}p_{0b};\qquad c_{0a}p_{0a} = c_{0b}p_{0b}.$

Dann gilt:

$$(5\,b)\quad C'_{vb} = \frac{v_{0b}}{v_{0a}}\cdot\frac{(1+a'_{0b}p'_{0b})(1+c'_{0b}p'_{0b})}{(1+a'_{0a}p'_{0a})(1+c'_{0a}p'_{0a})}\cdot C'_{va}.$$

Stützt man sich nicht auf die Berthelotsche Gleichung, sondern benützt empirische Dichten D und empirische Spannungskoeffizienten $\beta = \frac{\gamma}{T}$, so wird allgemein:

$$(5\,c)\quad \frac{C_{va}}{C'_{va}}\cdot\frac{D_{0a}}{D'_{0a}}\cdot\frac{\gamma'_{0a}}{\gamma_{0a}}\cdot\frac{v_{0a}}{v'_{0a}} = \frac{C_{vb}}{C'_{vb}}\cdot\frac{D_{0b}}{D'_{0b}}\cdot\frac{\gamma'_{0b}}{\gamma_{0b}}\cdot\frac{v_{0b}}{v'_{0b}}.$$

Statt der γ kann man bei ausreichend gleichen Temperaturverhältnissen demgemäß die Spannungskoeffizienten β einsetzen.

In praxi reicht man mit der allgemeinen Gleichung aus:

$$C'_{v\,b} = C'_{v\,a} \cdot \frac{v_{0\,b}}{v_{0\,a}} \cdot \frac{D'_{0\,a}}{D'_{0\,b}} \cdot \frac{\gamma'_{0\,b}}{\gamma'_{0\,a}}. \tag{5d}$$

Wir können von der nach Gleichung (4) gewonnenen Molarwärme, die wir *Rohwert* C_r nennen wollen, eine physikalische Vorstellung bekommen, wenn wir, was keine grundsätzliche Einschränkung bedingt, ein ganz ideales Normalgas annehmen, so daß nur die Korrektionen für das Meßgas übrig sind. Dann nimmt die Gleichung für sein wahres (aber nicht auf $v = \infty$ reduziertes) C_v die Form an:

$$C_v = C_r \cdot \frac{v}{v_\infty} \cdot \frac{T}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{5e}$$

Darin bedeuten die v die Molarvolumina, v das wirkliche bei T und p, v_∞ aber dasjenige, das bei T und p im Idealzustand, also laut $p\,v_\infty = RT$ herrschen *würde*. Deshalb fallen v_∞, T und p heraus und man erhält:

$$C_v = C_r \cdot \frac{v}{R} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{5f}$$

Der in R ausgedrückte Rohwert ist also die Molarwärme, dividiert durch das Produkt aus wahrem Molvolumen und wahrem Temperaturkoeffizienten des Gasdrucks.

Allgemein gilt thermodynamisch

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T. \tag{5g}$$

Also gibt (5g) mit (5f) die Gleichung:

$$C_r = \frac{R}{v}\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = R \cdot \frac{\partial\left(\frac{u}{v}\right)}{\partial p}. \tag{5h}$$

Der Rohwert C_r ist, wenn auch näher an $C_{v\,\text{ideal}}$ als $C_{v\,\text{real}}$, doch nicht mit $C_{v\,\text{ideal}}$ identisch.

Der in R als Einheit ausgedrückte Rohwert C_r ist nach (5h) gleich dem *Druckkoeffizienten der molaren Energiedichte, genommen bei konstantem Volumen.* Auch dies ist also eine spezifische Wärme, so gut wie anders definierte spezifische Wärmen. Und es ist nicht vorauszusehen, ob für C_v, C_r oder eine noch anders definierte Molarwärme sich eher einfache Gesetze finden.

Bisher haben wir angenommen, daß die Erwärmung der Gasmassen räumlich gleichförmig erfolgt, und daß jeweils auch

Druckgleichgewicht besteht. In Wirklichkeit ist ersteres bei Handhabung der Methode nie, letzteres nur zu gewissen, zur Messung bestimmten Zeitpunkten der Fall. Daher ist jetzt zu beweisen, innerhalb welcher Bereiche die abgeleiteten Ausdrücke für C_v Geltung behalten bei räumlich und zeitlich ungleichförmiger Erwärmung, oder welche Korrektionen deshalb anzubringen sind.

b) Nachweis, daß gleichförmige und ungleichförmige Erwärmung des Gasraums gleich wirkt

α) *Der Druck im ganzen Gasraum sei jeweils gleichförmig verteilt*

Die „raumzeitlich ungleichförmige" Erwärmung der Gase hat den Zweck und die Wirkung, den größeren Teil des Gases als Isolationsmittel für einen kleinen, unmittelbar geheizten Gasanteil anzustellen, und dabei auch die Druck übertragende Gassäule im Verbindungsrohr zum Manometer an der Erwärmung möglichst wenig teilnehmen zu lassen.

Ward schon durch Benützung großer Flaschen und kurzdauernder schwacher Heizung der Wärmeaustausch des Gasinhalts mit den Wänden bei rasch arbeitender Manometrie auf ein Korrektionsglied 1. Ordnung herabgedrückt, so sinkt es noch weiter, sobald man durch bloße Beheizung der Gasmitte das Temperaturgefälle an der Flaschenwand noch weiter herabsetzt: *Zweistufige Isolation.*

Betrachten wir 1 Mol Gas, das inmitten einer im Verhältnis zu ihm sehr großen Menge Gas beheizt wird. Erwärmt man es, so dehnt es sich bei praktisch konstantem Druck aus. Hat es die Molarwärme C_p und führt man gerade diese Wärmemenge zu, so leistet es die Arbeit R. Sie tritt, wenn das Mantelgas abgesperrt ist, in diesem als adiabatische Kompressionswärme auf. Wärme im Betrag C_v bleibt in dem ins Auge gefaßten Mol (= Wölkchen) zurück, sofern man keine Wärmeableitung, Verluste u. dgl. annimmt.

Ganz allgemein wird also unabhängig von der Größe der Heizenergie *immer* der Bruchteil R/C_p von ihr auf diese Weise als Kompressionswärme im ganzen Mantelgas frei. Sie steigert seine Temperatur homogen um einen Betrag:

$$\Delta T = \frac{(\text{cal Heizenergie}) \cdot \frac{R}{C_p}}{\text{Molzahl} \cdot C_v}.$$

Diese Größe ΔT hängt, sofern das Wölkchen klein ist gegen den Mantel, von der Wölkchengröße und seiner (Über-) Temperatur nicht ab. Sie wird um so kleiner, je kleiner die Heizenergie und je größer die Masse des Mantelgases. Sie ist $C_v\left(\frac{C_v}{R}+1\right)$ verkehrt proportional.

Von der Heizenergie wird also *bei jedem Gas der Bruchteil* R/C_p (bei Luft also $^2/_7$) als *adiabatische Kompressionswärme im gesamten Gasvolumen* frei.

Wir zeigen jetzt für die verschiedenen Fälle, inwieweit inhomogene Erwärmung durch eine gegebene Wärmemenge U dieselbe manometrische Wirkung hat wie homogene Erwärmung durch sie.

Zum Beweis reicht die Annahme hin, daß das Gesamtgas (Z Mole) nur in zwei Anteile geteilt vorläge, mit den Molzahlen N (Gasmantel) und n (Wölkchen). Der Molzahl N werde die Wärmemenge Q, der Molzahl n die Wärmemenge q zugeführt, beides bei konstanten Volumina. Dann ändert man die beiden Volumina isotherm derart ab, daß das Gesamtvolumen W konstant bleibt, und daß der Druck, der sich durch die Erwärmung in beiden Massen verschieden geändert hatte, sich zwischen beiden ausgleicht. Wir zeigen, daß die alsdann hinterbleibende Gesamtdrucksteigerung (durch die inhomogene Erwärmung erzeugt) dieselbe ist wie bei homogener Erwärmung mit derselben Wärmemenge.

Anfangs sei der Druck p_0, vor der Erwärmung, und die Temperatur T_0; nach der Erwärmung sei er p. Die Temperaturen nach der Erwärmung und dem Druckausgleich seien T im Volumen V, dem Gasmantel, und t im Volumen v, dem Wölkchen.

Man kann die Erwärmung natürlich auch für drei und mehr Gasteile statt bloß für zwei mit grundsätzlich gleichem Ergebnis durchführen.

1. Ideale Gase mit temperaturunabhängigem C_v

Man erwärmt die Gase bei konstantem Volumen thermisch voneinander isoliert und erhält die Energiegleichungen:

$$(6a,b)\qquad Q = N\cdot C_v\cdot(T-T_0);\qquad q = n\cdot C_v\cdot(t-T_0).$$

Man denkt sich die Gase jetzt durch einen verschiebbaren Stempel voneinander getrennt. Sie haben verschiedene Temperatur und verschiedenen Druck. Gleicht man den Druckunterschied durch Verschiebung des trennenden Stempels isotherm aus, so wird nur *äußere* Arbeit geleistet, weil die Gase ideal sind; und zwar entgegengesetzt gleiche Arbeit, weil das Produkt Druck mal Volumen offenbar zufolge der Versuchsanordnung für beide Gase gleich ist.

Die Energieinhalte zweier ungleich erwärmten Gasmassen Q und q bleiben also auch nach *isothermer*, bei konstantem Gesamtvolumen vorgenommener *Ausgleichung ihres Druckunterschieds* unverändert erhalten.

Bilden wir jetzt den Ausdruck für die Gesamtenergie U als Summe der Energieen der beiden Gasanteile:

Nach dem Gasgesetz war *vor* der *Erwärmung*:

$$T_0 = \frac{W p_0}{R Z}. \tag{7a}$$

Nach der *Druckausgleichung*:

$$T = \frac{p V}{R N}; \quad t = \frac{p v}{R n}. \tag{7b, c}$$

Aus dem Energiegesetz und der Gleichheit der äußeren Arbeiten folgt:

$$U = Q + q \tag{8a}$$

für die Energie *vor und nach* der *Druckausgleichung*.

Wegen Konstanz von Gesamtmolzahl und Gesamtvolumen gilt weiter:

$$W = V + v; \quad Z = N + n. \tag{8b, c}$$

Setzt man (6) und (7) in (8a) ein, so wird:

$$\left[\frac{p V}{R N} - \frac{W p_0}{R Z}\right] \cdot N C_v + \left[\frac{p v}{R n} - \frac{W p_0}{R Z}\right] \cdot n C_v = U. \tag{4b}$$

Jetzt kommen wir zum zweiten Teil des Beweises und zeigen, daß die Drucksteigerung durch Zufuhr der Energie U dieselbe ist, ob man die Energie in der soeben beschriebenen Weise zwei Anteilen des Gases so zuführt, daß sie verschiedene Temperaturen erhalten, oder ob man mit ihr das ganze Gas homogen erwärmt.

Vereinigt man nämlich die soeben abgeleitete Gleichung (4b) mit (8b und c), so erhält man die gesuchte Drucksteigerung:

$$p - p_0 = \frac{R\,U}{W\,C_v}. \tag{9}$$

Das ist aber genau dasselbe, was für homogene Erwärmung aus den Gleichungen (1), (2) und (3) auf S. 466 folgt und für sie auch ohne weiteres selbstverständlich ist; denn U/C_v ist einfach die Temperatursteigerung.

D. h. die Drucksteigerung hängt vom Energieverhältnis $Q:q$ und vom Molzahlverhältnis $N:n$, die ja beide in Gleichung (9) gar nicht vorkommen, nicht ab, sondern nur von der Gesamtmolzahl und der (homogen oder inhomogen) zugeführten Gesamtenergie.

Homogene und inhomogene Zufuhr derselben Wärmemenge bei konstantem Gesamtvolumen hat also bei idealen Gasen mit temperaturunabhängiger Molarwärme selbst bei beliebig großen Temperaturzuwüchsen und bei beliebigem Molarverhältnis $N:n$ genau gleiche manometrische Wirkung.

Hr. Walther Seidel[1]) führt den Beweis des zweiten Teilsatzes mehr ins einzelne und etwas anders, indem er diejenige Wärmemenge q' betrachtet, die bei der *Ausgleichung* der Temperaturen zwischen zwei Gasteilen von gleichem Druck von einem auf den anderen Gasteil übertragen wird; es ist dabei offenbar:

$$q' = n \cdot C_p (t - T') = N \cdot C_p (T' - T),$$

woraus

$$T' = \frac{n\,t + N\,T}{n + N} = \text{homogene Endtemperatur.}$$

Zugleich ist:

$$V' = \frac{N\,R\,T'}{p'}; \quad v' = \frac{n\,R\,T'}{p'}; \quad V' + v' \text{ also } = \frac{R\,T'}{p'}(N + n),$$

was mit der ersten Gleichung für q' zu den Volumina nach der Temperaturausgleichung

$$V' + v' = \frac{R}{p'}(n\,t + N\,T)$$

führt; zugleich gilt aber für die Volumina vor der Temperaturausgleichung

$$V + v = \frac{R}{p}(n\,t + N\,T),$$

so daß also durch reinen Wärmeaustausch bei konstantem Druck das Gesamtvolumen, und entsprechend durch Wärmeaustausch bei konstantem Gesamtvolumen der Gesamtdruck nicht verändert wird, was zu beweisen war.

1) Dem ich diese briefliche Mitteilung verdanke.

Durch diese auch mathematisch gewiß elementaren Beweisführungen erledigen sich alle die Einwände gegen unsere C_v-Methode, die Hr. Frank A. Giacomini, angeregt durch Hrn. Kurt Bennewitz, in seiner Inaugural-Dissertation (Berlin 1924. S. 77 und 218d) erhoben hat. Von dieser Arbeit ist m. W. nur eine englische Mitteilung [London, Phil. Mag. Ser. 6, Vol. 50. S. 146—156 (Juli 1925)] veröffentlicht worden. Wäre ihr Einwand gegen unsere C_v-Methode zu halten, so wäre für ideale Gase mit temperaturunabhängigem C_v entweder das Gasgesetz $pv = nRT$ oder das Gesetz von der Unabhängigkeit der inneren Energie der Gase vom Volumen oder das Energieprinzip ungültig. Die zum „Beweis" angeführten experimentellen Funde sind an realen Gasen gewonnen und sind obendrein anders zu deuten.

2. Ideale Gase mit temperaturabhängigem C_v

Dann ist das C_v, das die Messung ergab, ein „mittleres", das sich auf eine ohne Zusatzbestimmungen nicht näher angebbare Temperatur zwischen t und T_0 bezieht, worin t die Höchsttemperatur ist, die im Gas an irgendeiner Stelle im Meßmoment herrscht.

Die rechnerische Behandlung der ungleichförmigen Erwärmung kann in erster Näherung etwa folgenden Weg gehen:

Wir teilen das Gesamtgas in zwei Teile: Der eine empfängt Wärme vom Heizkörper ausschließlich durch Kompression und allenfalls Strahlung: *Mantelgas*. Der andere auch durch Strömung und Leitung vom Heizkörper her: *Wölkchen*.

Vernachlässigen wir für erste Näherung die Wärmeaufnahme des Mantelgases durch Strahlung und ebenso die Abweichung seiner Kompression vom adiabatischen Verlauf, weil der Einfluß beider Faktoren aufs Ergebnis durch geeignete Wahl der Bedingungen hinreichend klein gemacht oder durch Korrektionen beseitigt werden kann.

Nennen wir jetzt die Molzahl des Mantelgases N, seine Temperatur im Meßaugenblick, wo die Druckdifferenz Null ist, T'. Sind die entsprechenden Größen für das Wölkchen n und t', sind die mittleren Molarwärmen des Gases für die Temperaturbereiche $T' - T_0$ und $t' - T_0$ gleich C bzw. c, ist ferner das Verhältnis C_p/C_v wie üblich durch $\varkappa$ bezeichnet, so ergibt die Rechnung an Hand des Gasgesetzes[1]):

1) Vgl. M. Trautz, Lehrb. d. Chem. Bd. II. S. 63.

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} C_{beob} &= C\left[\frac{V'}{V_0+v_0}\cdot\frac{p'-p_0\sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}}}{p'-p_0}\right] \\ &+ c\left[1-\frac{V'}{V_0+v_0}\cdot\frac{p'-p_0\sqrt[n]{\frac{p'}{p_0}}}{p'-p_0}\right]. \end{aligned}\right.$$

Darin ist V_0+v_0 das Gesamtvolumen der Flasche, d. h. die Summe der Anfangsvolumina von Mantelgas und Wölkchen, während V' das Endvolumen des Mantelgases allein ist, also von der Wölkchengröße abhängt. p' ist der Druck im Meßmoment, während p_0 der am Beginn der Messung ist.

Ist $V_0+v_0-V'=v'$ klein genug, so ist auch $n \ll N$. Dann ist das zweite Glied in (10) hinreichend klein gegenüber dem ersten. Grundsätzlich kann man letzteres Ziel durch ausreichend schwache Heizung erreichen.

Wenn auch Gleichung (10) nur unter den dafür gegebenen Voraussetzungen streng gilt, so zeigt sie doch für die anderen Fälle immerhin so viel, daß nicht der Temperaturkoeffizient von C_v selbst das Maß der Korrektion bestimmt, sondern daß es nur auf die *Differenz* der Temperaturkoeffizienten im Bereich $t-T_0$ gegenüber dem im Bereich $T-T_0$ ankommt. Sind beide Bereiche ausreichend klein, so ist t ausreichend nahe gleich T, und dasselbe gilt dann auch von den zu beiden gehörigen C_v-Werten.

3. Unideale Gase

Hier kommen zu der schon behandelten *Temperaturabhängigkeit von* C_v noch seine *Volumenabhängigkeit* hinzu, und die Verschiedenheit der *Spannungskoeffizienten* von dem der idealen Gase.

1'. Volumenabhängigkeit von C_v

Denkt man sich den S. 472 ff. beschriebenen Prozeß durchgeführt, so hatten die darin vorkommenden Größen C_v, weil die Erwärmung jeweils bei konstantem Volumen stattfand, die Bedeutung der Molarwärme bei eben diesen Volumina und in den betreffenden Temperaturbereichen. An die Erwärmung dachten wir uns dann die Volumenänderungen isotherm angeschlossen, und zwar so, daß $V+v$ erhalten bleibt, der Druck aber auf den gemeinsamen Endwert p gebracht wird. Diese

Volumenänderungen erfordern zwei Arbeiten an den beiden Gasmengen N und n, die bis auf ein vom Kelvineffekt herrührendes Korrektionsglied denen bei idealen Gasen gleich sind. Die Arbeiten sind, wenn wir die van der Waalssche Gleichung zugrundelegen:

$$(11\,a)\quad \begin{cases} A_n = nRT\ln\frac{v_2}{v_1} + an^2\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right); \\ A_N = NRT\ln\frac{V_2}{V_1} + aN^2\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right). \end{cases}$$

Physikalisch ist die Gleichheit der *äußeren* Arbeiten, d. h. der jeweils *ersten* Summanden in diesen beiden Gleichungen überzeugend sicher dadurch, daß man sich die Volumenänderung beider Gasteile durch einen und denselben zwischen ihnen in einem Zylinder verschobenen Stempel vorgenommen denken kann. Mathematisch weist man die Gleichheit der beiden ersten Summanden dadurch nach, daß

$$v_2 - v_1 = \Delta v = V_1 - V_2$$

ist, und danach den Logarithmus in eine Reihe entwickelt. Δv ist zwar klein gegen V, aber nicht neben v zu vernachlässigen, denn es kann in die Größenordnung von Prozenten des letzteren kommen.

Die jeweils *zweiten* Summanden in den Gleichungen (11) stellen die bei der Volumenänderung geleisteten *inneren* Arbeiten dar. Sie sind klein im Verhältnis zu den äußeren Arbeiten, welch letztere in die Größenordnung der Wärmemengen Q bzw. q fallen. Sie sind also an sich kleine Korrektionsglieder erster Ordnung, verglichen mit den Wärmemengen Q bzw. q. Es ist nun wichtig, daß auch sie wieder nicht selbst in unser Ergebnis eingehen, sondern bloß ihre Differenz

$$(11\,b)\qquad \Delta A = a\left[\frac{n^2\Delta v}{v_2 v_1} - \frac{N^2\Delta v}{V_2 V_1}\right] \approx a\Delta v\left[\frac{n^2}{v^2} - \frac{N^2}{V^2}\right].$$

Da es sich um ein Korrektionsglied handelt, darf man n/v in der Klammer ersetzen durch p/RT und findet so:

$$(11\,c,\,d)\qquad \Delta A = \frac{a p^2}{R^2 T^2}\Delta v\cdot\Delta T, \quad \text{wo } \Delta T = (t - T) \ll 1.$$

Der letzten Ungleichung zufolge ist ΔA von zweiter Ordnung klein gegen Q bzw. q und deshalb, soweit (11 d) erfüllt ist, immer zu vernachlässigen.

Also geht nicht der Betrag der Kelvineffekte, sondern nur ihre Differenz für Wölkchen und Mantelgas in das Ergebnis ein (wie vorhin nur die entsprechende Differenz der C_v-Temperaturkoeffizienten). Und diese Differenzen der Kelvineffekte gehen sogar mit solchem Vorzeichen (ausgenommen H_2) ein, daß dem Einfluß des positiven Temperaturkoeffizienten von C_v entgegengearbeitet wird: Im stärker erwärmten Wölkchen ist C_v infolge Verdünnung verringert, infolge erhöhter Temperatur aber (außer wohl bei Luft) erhöht.

2'. Abhängigkeit des Druckkoeffizienten $\partial p/\partial T$ von p und T

Entgegen dem früheren Gebrauch benützen wir den Ausdruck Druckkoeffizient oder Spannungskoeffizient nicht für die Größe:

(12) $\frac{1}{p_{273}} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, sondern nur für $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ = Druckkoeffizient.

Diese Größe ist für ideale Gase einfach gleich $1/T$. Das ist bei nicht idealen Gasen anders, und muß bei ungleichförmiger Erwärmung berücksichtigt werden.

Auch hier genügt für unsere Erwägungen die Berthelotsche Zustandsgleichung, am besten mit angepaßten Konstanten, in der Gleichung (7) entsprechenden Form:

(13) $T_0 = \frac{W p_0}{R Z(1 + a_0 p_0)}$; $T = \frac{p V}{R N(1+a_1 p)}$; $t = \frac{p v}{R n(1+a_2 p)}$.

Die Faktoren mit a machen bis 1—2 v. H. am Ergebnis aus, sind also als Korrektionen erster Ordnung nicht zu vernachlässigen. Man kommt bei gleichförmiger Erwärmung des Gases unabhängig von jeder besonderen Zustandsgleichung zu Gleichung (5d), mit der Berthelotschen zu (5a).

Es muß jetzt gezeigt werden, ob ungleichförmige Erwärmung die in (5d) enthaltenen Größen γ so verschieden beeinflußt, daß die Fehlergrenze 0,4 v. T. unserer C_v-Werte noch überschritten wird. Das wäre z. B. bei CO_2 der Fall, wenn γ sich um etwa 3 v. H. seines Wertes änderte. Diese Änderung wird nicht erreicht, wenn der Druck sich nicht um 1,2 v. H ändert, die größte Änderung der mittleren absoluten Temperatur aber unter 0,4 v. H. ihres Betrags, also bei $T = 300$ unter 1,2° bleibt. Nun erreichen die mittleren Druck- und Temperaturänderungen in den Flaschen bei weitem nicht

solche Beträge. Deshalb darf man für alle Teile des inhomogen erwärmten Gases mit demselben Mittelwert von γ rechnen.

Also sind auch die Spannungskoeffizientenänderungen nicht selbst von Einfluß, sondern nur die Differenz ihrer Beträge für verschieden erwärmte Teile des Gases; der Fehler von dieser Differenz aber ist von zweiter Ordnung klein.

Die Abhängigkeit der Spannungskoeffizienten und Molarwärmen von Temperatur und Dichte des inhomogen erwärmten unidealen Gases ruft somit, wenn wir zusammenfassen, bei ausreichend kleiner Temperatursteigerung nur Fehler hervor, die von zweiter Ordnung klein und deshalb zu vernachlässigen sind.

β) Der Druck im Gasraum sei noch ungleichförmig verteilt

Dieser Zustand fängt an beim Beginn des Heizstromstoßes. Er sollte im Meßaugenblick bereits wieder beseitigt sein, ist es aber nicht mit idealer Vollkommenheit, weil hier das Wölkchen noch aufsteigt und sich noch abkühlt, während es an das Mantelgas, und dieses an die Umgebung Wärme verliert.

Das Manometer soll etwa aperiodisch arbeiten, muß also ausreichend gedämpft sein. Es wird deshalb im allgemeinen stets etwas nachhinken. Das Bild der Druckänderung wird zeitlich verschoben sein gegenüber dem, das in der Flasche wirklich besteht (vgl. Teil II).

Auch die Druckausgleichung vom Mantelgas aus durch die Röhren zum Manometer könnte unter Umständen mit merklichem Zeitaufwand verbunden sein und deshalb die Verspätung am Manometer einerseits steigern, andererseits etwas deformieren. Doch läßt sich dies bei der üblichen Rohrweite durchaus *nicht* nachweisen.

Die Druckausgleichung zwischen Mantelgas und Wölkchen wird mit Schallgeschwindigkeit erfolgen, also praktisch ebenfalls *nicht* nachhinken.

Da das Wölkchen im Lauf seiner Ausdehnung und Abkühlung, das Mantelgas im Lauf seiner Erwärmung von innen und Abkühlung nach außen eine langsamere Druckänderung erfährt, die beiden gemeinsam ist, so wird auch diese Druckänderung sich grundsätzlich am Manometerausschlag beteiligen.

Bei sehr rasch aufsteigendem Wölkchen, besonders bei ungeeigneten Formen davon, kann es zu einer Art schwacher Saugwirkung am Druckübertragungsrohr kommen, die den Druckzuwachs in der Flasche verringert erscheinen läßt. Das ist besonders bei sehr beweglichem Gas zu erwarten.

Diese Einflüsse einzeln oder zusammengenommen rechnerisch abzuschätzen, ist wegen der verwickelten Wirbel usw. nicht möglich.

Wohl aber kann man experimentell prüfen, von welchem erlaubten Höchstbetrag an Heizstromstärke abwärts die Einflüsse nicht mehr stören, die Ungleichförmigkeit der Druckverteilung also auf Unmerklichkeit an C_v herabsinkt.

Auch hier also hat man mit Extrapolation auf Heizung Null zu arbeiten.

3. Die physikalische Bedeutung der gemessenen C_v-Werte, ihre Bezugstemperaturen und Bezugsdichten

a) Ideale Gase

α) *Konstantes* C_v

Hier sind die gemessenen C_v einfach den *wahren* C_v gleich, da Abhängigkeit weder vom Volumen noch von der Temperatur besteht.

β) *Temperaturabhängiges* C_v

Hier sind die gemessenen C_v *streng* genommen *mittlere* C_v, bezogen auf das Temperaturgebiet zwischen der Anfangstemperatur und der im Meßaugenblick bestehenden Höchsttemperatur im Gas, gebildet mit Rücksicht auf die an den Temperaturen beteiligten Gasmassen, anders gesprochen *wahre* C_v, bezogen auf eine Temperatur *im genannten Gebiet*, die ohne quantitative Zusatzangaben nicht näher angebbar ist. In praxi ist die Zusatzangabe zu machen, das Gebiet sei so eng, daß in ihm keine Änderung von C_v stattfindet, die die Fehlergrenze von 0,4 v. T. überschreitet, oder daß dies wenigstens für die Hälften des Gebiets gelte. Dann ist die Bezugstemperatur innerhalb der Fehlergrenze gleich der arithmetischen Mitteltemperatur des Gebiets.

Träfe diese Zusatzangabe nicht zu, wäre das Gebiet weiter, dann hätte man eine Angabe über die Wölkchengröße nötig, um an Hand von Gleichung (10) zur nächstfolgenden Näherung zu kommen. Doch kommt das nicht in Frage.

b) C_v bei unidealen Gasen

Auch hier sind die gemessenen C_v *streng* genommen *mittlere* Molarwärmen in dem Dichtebereich zwischen der Anfangsdichte und der im Meßmoment an der verdünntesten Stelle herrschenden Dichte. Das Mittel ist unter Berücksichtigung der beteiligten Gasmengen zu bilden [vgl. β)]. Statt dessen kann man auch von der *wahren* Molarwärme sprechen für eine Dichte, die wenig unter der Anfangsdichte des Versuchsgases, aber an einer uns nicht näher bekannten Stelle, über der Mindestdichte im Meßmoment, liegt.

In praxi ist der Dichtebereich so eng, daß man, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, die gemessene Molarwärme als die *wahre Molarwärme bei der Anfangsdichte* bezeichnen darf.

Während für Gase mit temperaturabhängigem C_v keine allgemeine Zustandsbedingung sicher bekannt ist, die ihr C_v untereinander und mit dem der einatomigen Gase gleich macht, eine „Reduktion" der für eine Temperatur T bestimmten Molarwärmen auf „einatomigen" Zustand also noch nicht möglich ist, und vielleicht auch nie möglich wird, steht dies bekanntlich mit der Dichteabhängigkeit der C_v anders.

Die *Reduktion der gemessenen Molarwärme* C_v *auf* $v = \infty$ ist grundsätzlich selbstverständlich immer möglich mit der bekannten allgemeingültigen thermodynamischen Gleichung:

$$\text{(14a)} \qquad \int_v^\infty T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \cdot dv = C_{v_{v=\infty}} - C_{v_{v=v}}.$$

Das Integral unmittelbar empirisch zu messen, ist mit unserem Apparat in Einzelfällen vielleicht ausreichend möglich.

Empirische Zahlen aus schon vorhandenen Beobachtungen mit hinreichender Genauigkeit abzuleiten, gelingt im allgemeinen nicht.

Deshalb wird man am besten zunächst gar keine Reduktion auf $v = \infty$ durchführen, sondern die Bezugsdichte angeben.

Wo man aber zu Vergleichungszwecken der reduzierten und demgemäß auch mit der Zusatzunsicherheit des Reduktionsverfahrens behafteten C_v bedarf — das können also nur Fälle kleineren Anspruchs an Genauigkeit sein —, da wird

man sich für unsere Zwecke und Gase meist ausreichend genau der Berthelotschen Gleichung bedienen, die zu der Reduktionsgleichung:

$$C_v - C_{v\infty} = \frac{27}{32} \cdot R\left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^3 \cdot \frac{p}{\pi_0} = \frac{27}{16}\left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^3 \frac{p}{\pi_0} \tag{14b}$$

führt.

4. Die Messung von C_v an Gasgemischen und die Berechnung der C_v-Werte für ihre einzelnen Bestandteile

a) Ideale Gase

α) *Konstantes* C_v

Hier setzt sich C_{v_m} für die Mischung sehr wahrscheinlich (außer nahe bei $T = 0$) additiv aus den Einzelwerten nach der Mischungsregel zusammen:

$$C_{v_m} = \frac{a\,C_{v_a} + b\,C_{v_b} + \cdots}{a + b + \cdots}. \tag{15}$$

Darin sind die a, b.. die Molzahlen im Gemisch.

β) *Temperaturabhängiges* C_v

Hier gilt genau dasselbe wie unter α).

b) Unideale Gase

Hier versagt die Additivität grundsätzlich; die Mischungsregel gilt jedenfalls nicht mehr genau. Eine strenge, kontrollierbare Berechnung der C_v-Werte für die Einzelgase ist dann ohne vorhergehende Reduktion des gemessenen C_{v_m} der Mischung auf $v = \infty$ und erst darauffolgende Anwendung der Mischungsregel nicht mehr möglich.

Für die Reduktion von C_{v_m} auf $v = \infty$ bedarf man entweder empirischer Bestimmung des zweiten Differentialquotienten des Drucks nach der Temperatur am Gemisch [vgl. (14a)] für das ganze Gebiet zwischen $v = \infty$ und $v = v$, oder einer Zustandsgleichung, die ihn vorauszuberechnen erlaubt. Ist dieser Differentialquotient $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ in dem ganzen Gebiet hinreichend konstant, so wird seine experimentelle Bestimmung nicht allzuschwierig sein; doch kann wieder erst die Messung zeigen, oder wenigstens wahrscheinlich machen, wieweit diese Konstanz besteht.

Benützt man aber eine Zustandsgleichung, etwa die van der Waals–van Laarsche oder die einfachere, oft ausreichende von D. Berthelot, dann kommt man um die Bestimmung von 3—6 Konstanten bereits für ein binäres Gemisch nicht herum: Die a (bzw. b) für beide Komponenten der Mischung, also a_1 und a_2 (bzw. b_1 und b_2) und ferner die Konstante a_{12} (und allenfalls b_{12}).

Diese Konstanten können, wie experimentell an einigen Gaspaaren nachgewiesen ward, mit den van Laarschen Formeln so genau berechnet werden, daß die Fehler am berechneten Druck unter 0,1 mm bleiben.[1])

Noch einfacher wird die Aufgabe für „verdünnte" und zwar am unidealen Bestandteil verdünnte Gasmischungen.

Ist das Hauptgas hinreichend ideal, so daß die Idealitätskorrektion ohnehin sehr klein bleibt, so wird sie durch Beimischung von 1—2 v. H. an sonst unidealem Gas aus zwei Gründen nicht merklich geändert. Erstens ist das unideale Gas auf $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ Teildruck verdünnt und deshalb so gut wie ideal, und zweitens macht es dann keine 2 v. H. mehr an der Idealitätskorrektion Unterschied aus. D. h. es bleiben noch immer 0,4 v. T. Genauigkeit. Mischungen von 98—99 v. H. ausreichend idealen Hauptgases mit einem einfachen oder gemischten Rest (mindestens teilweise) unidealen Gases werden also auf $v = \infty$ reduziert, indem man das Hauptgas als rein voraussetzt und reduziert, als wäre es allein zugegen.

Noch genauer, aber überflüssig ist eine nach der Mischungsregel aus den Einzelkorrektionen zusammengesetzte Gesamtkorrektion.

Nach der Reduktion auf $v = \infty$ berechnet man dann nach der Mischungsregel das gewünschte Einzel-C_v, wenn alle C_v außer einem in der Gleichung (15) bekannt sind.

Man hat also die Möglichkeit, *bei hinreichend genauer C_v-Messung an Mischungen* die spezifische Wärme C_v solcher Dämpfe mit erheblicher Genauigkeit zu messen, deren Dampfdruck bei 0° kaum einige Millimeter über dem Kondensat ausmacht, indem man Stickstoff oder Argon mit den Dämpfen sättigt. Damit wird eine ungeheure Zahl verschiedenster Stoffe aus der anorganischen und der organischen Chemie mit einem Schlag der C_v-Messung zugänglich. Jetzt erst wird die Beziehung zwischen dem Betrag von C_v einerseits, der Atomzahl,

1) M. Trautz u. O. Emert, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 150. S. 277—303. 1926.

-größe und -anordnung in der Molekel andererseits experimentell in weitestem Ausmaß erforscht werden können.

Umgekehrt gibt die Messung „konzentrierter" Gasgemische einen unabhängigen Weg zur Messung bzw. Kontrollierung von Abweichungen vom Daltonschen Teildruckgesetz, auf dem Weg über Gleichung (14a).

C. Die Genauigkeit der gemessenen Größen und ihr Einfluß auf den Zahlwert von C_v

1. Die Reinheit der Gase

Die Methode kann, weil der Weg der Wölkchen lang sein soll, nur mit ausreichend großen Gasmengen arbeiten, mit rund 50—100 Liter. Danach scheint es, als ob sie die Benützung besonders kostspieliger Gase ausschlösse. Daß dies nicht zutrifft, ward eben im letzten Abschnitt gezeigt. Immerhin kann man an Gasen, von denen man weniger als 100 Liter zur Verfügung hat, naturgemäß im allgemeinen diejenige prozentuale Genauigkeit nicht mehr erreichen wie sonst.

Die Größe der Gasmengen hat zur Folge, daß man selten oder nie ganz reine Gase benützen, sondern sich praktisch immer hochprozentiger Gasmischungen bedienen wird. Also müssen diese immer mit hinreichender Genauigkeit auf ihre Zusammensetzung analysiert sein, am sichersten vor und nach der Messung zur Blockierung der Werte. Verschieden sind trotz gleicher Genauigkeitsansprüche die Verfahren bei Meßgasen und Normalgasen.

I. *Meßgase*

Sie bestehen aus „*Hauptgas*" und „*Restgas*". Entweder sucht man C_v des Hauptgases, das mit kleinen Beimengungen (unter 2 v. H.) an Restgas gemischt ist, die eher durch Analyse hinreichend genau festzustellen, als durch Reinigung zu beseitigen sind; oder man sucht C_v für das Restgas (z. B. Dämpfe, vgl. S. 484), das man dann *Beigas* nennt und einer großen Menge leicht in konstanter Beschaffenheit erhältlichen wohlfeilen Hauptgases (z. B. Stickstoff) beigefügt hat.

Erstenfalls wird die maximale Genauigkeit der C_v-Werte erreicht.

a) C_v-Hauptgas ist gesucht

α) *Reinheit des Hauptgases*

Man benützt Gase aus Stahlflaschen oder stellt sich in großen Behältern einige 100 Liter etwa 97—99prozentigen Gases dar.

Die Menge des Hauptgases wird bestimmt, indem man das Meßgas in bestimmter Menge (25—100 ccm) in einer Gasbürette abmißt, in ein Absorptionsgefäß übertreibt und dort das Hauptgas durch Absorption oder sonst entfernt, dann das Restvolumen bestimmt und von der anfangs abgemessenen Menge subtrahiert. Da letztere identisch gleich war, so ist auch ihr prozentualer Fehler gleich geblieben. Da sie fast gleich der Hauptgasmenge war, so gibt der Bruch $100 \cdot \frac{\text{Meßgasmenge–Restgasmenge}}{\text{Meßgasmenge}}$ die Prozentigkeit an Hauptgas weitaus hinreichend genau an.

Im besonderen entfernt man:
Wasserstoff durch Diffusion durch Pd.
Stickstoff durch Funken mit O_2 über KOH oder mit Li,
die meisten anderen Gase durch Absorptionsmittel.

Nur die Edelgase machen das umgekehrte Verfahren nötig. Hier absorbiert man nacheinander die Restgase und mißt das übrigbleibende Hauptgasvolumen.

Hier aber muß man dann im Gegensatz zu vorhin mit sehr definierter Temperaturmessung arbeiten, also mit Wassermänteln, weil das Ergebnis: $100 \cdot \frac{\text{Übrige Hauptgasmenge}}{\text{Meßgasmenge}}$ aus zwei *un*abhängigen Volumenmessungen berechnet wird.

Man wird bei Edelgasen zwar sicher den Betrag von C_v zu *ungefähr* $3R/2$ annehmen dürfen. Aber man hat keine empirische Begründung dafür, daß $3R/2$ auch noch bei der Empfindlichkeit unserer Methode auf 0,4 v. T. genau und konstant herauskommt, auch wenn man auf $v = \infty$ reduziert hat. Da man bisher nie auf diese Genauigkeit hat messen können, so ist es empirisch möglich, daß $C_{v=\infty}$ für Edelgase weder ganz genau $3R/2$, noch temperaturunabhängig ist.

Um bei Edelgasen auf $v = \infty$ reduzieren zu können, bedarf man der Kenntnis ihrer Zusammensetzung. Im allgemeinen genügt Dichtebestimmung, um sie hinreichend genau zu ermitteln. Denn Kr und X sind jedenfalls nur in Spuren zugegen, während in den ternären Gemischen, die damit übrig bleiben, ihrer Herstellungsweise zufolge immer entweder He + Ne oder Ne + Ar weit vorwiegt. Die Fehler, die man durch Vernachlässigung des jeweils dritten Gases macht, sind deshalb klein genug, weil die Korrektionen selbst hinreichend klein sind.

Mit einer rohen Dichtebestimmung und guter Reibungsmessung lassen sich He–Ne–Ar-Gemische in kleinen Mengen rasch und genau analysieren.

Es ist wahrscheinlich, daß dasjenige Gas, das die konstanteste spezifische Wärme C_v hat, nicht das He, sondern Ne ist, und daß man deshalb bei ihm C_v am ehesten gleich $3R/2$ setzen darf.

β) Genauigkeit der Restgaszusammensetzung

Das Restgas macht nur 1—3 v. H. am Ganzen aus, so daß die gewöhnliche Genauigkeit von Gasanalysen mit etwa 1 v. H. ausreicht, um dem Gesamtergebnis 0,4 v. T. Genauigkeit zu verleihen.

γ) Der Einfluß von Fehlern bei verschiedenen Restgasen

Er wird natürlich dann sehr klein sein, wenn dasjenige Gas, dessen Prozentgehalt man falsch bestimmt, fast dasselbe C_v hat wie das Hauptgas. Das trifft z. B. für CO, O_2, N_2 zu. Der Fehler am Prozentgehalt ruft einen etwa ebenso großen an C_v hervor, wenn das Restgas etwa doppelt so großes C_v hat, als das Hauptgas. Deshalb übt der Edelgasgehalt atmosphärischen Stickstoffs auf C_v mehr Einfluß aus als der Sauerstoffgehalt der Luft, obschon die Gehalte sich wie 1:20 verhalten, usw.

b) C_v-Beigas ist gesucht

α) Reinheit des Hauptgases

Als solches kommt hier nur Bombenstickstoff in Frage, den man mit Kupfer von Sauerstoff, mit Kalilauge von CO_2, mit Kupferoxyd von Wasserstoff und mit Trocknungsmitteln, am besten mit Tiefkühlung und Kieselgel von Wasser befreit hat. Er enthält also nur noch Edelgase, deren Bestimmung einfach ist.

Man funkt das Gesamtgas, dem man geeignete Mengen von elektrolytischem O_2 beigefügt hat, über Lauge und mißt die Restgasmenge. Es ist nicht leicht, und nur bei genauer Temperatur- und Druckmessung zu erzielen, daß die Genauigkeit 0,4 v. T. erhalten bleibt.

β) Die Beigasbestimmung

Sie soll die Konzentration des (mittels Durchströmung) dem Hauptgas beigemischten Beigases angeben; sie hat demgemäß eine ganz andere Bedeutung als die Restgasanalyse unter a)*β*); denn man kennt jetzt hier den Gehalt des Meß-

gases an N_2 und an Edelgas, so daß nur noch der Anteil an Beigas zu bestimmen ist. Diese Bestimmung muß bei 2 v. H. Beteiligung des Beigases auf 2 v. H. genau sein, wenn die Differenz der C_v von Hauptgas und Meßgas etwa gleich C_v-Hauptgas ist. Die Genauigkeit muß im selben Verhältnis größer sein, wie diese Differenz ein Vielfaches von C_v-Hauptgas ist:

$$\left|\frac{C_v\text{-Hauptgas} - C_v\text{-Meßgas}}{C_v\text{-Hauptgas}}\right| = \text{Genauigkeitsfaktor},$$

der angibt, wievielmal genauer als 2 v. H. die Bestimmung des Prozentgehaltes an Beigas sein muß, damit 0,4 v. T. gewahrt bleibt.

Die Beigasbestimmung wird meist durch Spezialmethoden erfolgen müssen, der Natur der Stoffe entsprechend, und muß vor Eintritt der Gase in die Flasche und durch Abziehen des Gases aus der Flasche nach dem Versuch geschehen, um die Zahl zu blockieren.

Die Auflösung des Beigases im Hauptgas kann im allgemeinen durch Sättigung bei einer definierten Temperatur (*unter* Zimmertemperatur), etwa bei 0° erfolgen.

II. *Normalgase*

Als *Normalgase* kommen *nur Luft oder Edelgase* in Frage.

a) Luft als Normalgas

Die Luft muß aus dem Freien geholt und mit einer auf 0,4 v. T. genauen Methode auf Edelgas analysiert sein. Geringe Schwankungen des Verhältnisses $O_2 : N_2$ bleiben einflußlos. Also ist die Edelgasbestimmung am wichtigsten und ist auf etwa 4 v. H. des Edelgasgehalts genau zu machen. CO_2 und Wasser sind aus der Luft vor der Benützung in der Flasche zu entfernen. Deshalb sind auch alle Kautschukleitungen zu vermeiden und hinter und zwischen den Reinigungsapparaten nur Glasverbindungen zu benützen.

Für Absolutzahlen braucht man Messungen von $C_{v\,\text{Luft}}$ gegen Edelgas. Bis dahin benützen wir den Luftwert $C_v = 4{,}968$ ($C_{v\,1\,\text{Atm.}} = 4{,}972$) und setzen ihn *willkürlich* für alle Temperaturen in der Nähe von 20° konstant. Geben wir die Temperatur der Luftflasche zugleich an, so kann später jederzeit auf den wahren künftig erst bestimmbaren Luftwert umgerechnet werden.

b) Edelgas als Normalgas

Das „Argon *D*" der Linde-Gesellschaft (Höllriegelskreuth) braucht nur noch auf Luft bzw. auf O_2 oder N_2 analysiert oder davon befreit zu werden, um unmittelbar als Normalgas zu dienen. Da es nur Spuren von anderen Edelgasen enthält, so kann es hinsichtlich Zustandsreduktion als reines Ar angesehen werden. Schon „Argon *C*" wäre übrigens ebenso zu brauchen. Am idealsten wäre wohl Neon zu benutzen.

2. Der Zahlwert von C_{v_0}

a) Genauigkeit bisheriger Angaben

α) *Luft*

Der genaueste C_{v_0}-Wert für Luft, der bisher gemessen ward, ist wohl der von den Herren Scheel und Heuse (P. T. R.) für 20° mit 4,968. Die Forscher geben als relative Fehlergrenze ± 1 v. T.[1]) Da die Luft von CO_2 und H_2O befreit war, so ist der Wert sicher so gut definiert. Wie hoch seine Absolutgenauigkeit ist, läßt sich nicht gut beurteilen.

β) *Edelgase*

Von denselben Forschern ward auch der Wert C_{v_0} am He gemessen und für 18° mit $3{,}008 \pm 1$ v. T. Zufallsfehler angegeben. Dabei ist mit $R = 1{,}985$ und mit 0,2387 $cal_{15°}$/Joule gerechnet.

Alle an anderen Edelgasen oder von anderer Seite gemessenen C_{v_0}-Werte sind viel weniger sicher. Der Nachweis, daß C_v für Argon gleich $3R/2$ sei, ist wohl kaum auf 1 v. H. genau. Ne ist noch nicht gemessen.

b) Der Temperaturkoeffizient bisheriger C_{v_0}-Werte

An Edelgasen ist bisher, soweit das Gasgesetz gilt, nie ein Temperaturkoeffizient von C_{v_0}, der die jeweilige Fehlergrenze überstiege, gefunden worden.

An Luft aber haben die Herren Scheel und Heuse in einer bekannten Arbeit nachgewiesen, daß sie in der Nähe der Zimmertemperatur einen negativen Temperaturkoeffizienten hat. C_{v_0} fällt zwischen $-76°$ und $+20°$ immerhin um 0,4 v. T./5°, von 5,01 auf 4,968. Der Temperaturkoeffizient ist also klein.

1) K. Scheel und W. Heuse, Ber. d. Preuß. Akad. d. W. 1913. II. S. 46.

c) Die erreichbare Genauigkeit von C_{v_0}

α) *Luft*

Sie hängt von der Vergleichsmessung gegen Edelgase ab, und von der Genauigkeit der C_{v_0}-Werte, die man für letztere bestimmt hat. Praktisch nur von letzterer, weil die Luft so reproduzierbar definiert zu erhalten ist, daß die Vergleichsmessung an sich auf 0,4 v. T. sicher genau zu machen ist.

β) *Edelgase*

Zwar kann der Absolutwert mit unserer Methode nicht bestimmt werden. Wenn aber das auf $v = \infty$ reduzierte C_v für Argon in einem weiten Temperaturbereich von der Temperatur nicht mehr abhängt, so ist es wahrscheinlich ausreichend genau gleich $3R/2$. Gleiches gilt für Neon.

Sollte wider alles Erwarten C_v bei allen Edelgasen einen merklichen Temperaturkoeffizienten haben, so wird eine Absolutmessung nötig. Sie macht dann mindestens eine Erweiterung unserer Methode nötig (Messung des Stromintegrals und des absoluten Druckzuwuchses s. w. u.).

Andernfalls ist die erreichbare Genauigkeit *gewiß* 0,4 v. T.

8. Die Genauigkeit der Volumenangaben

Die hierher gehörigen Messungen sind von Hrn. Dr. Erich Leonhardt mit größter Sorgfalt vorgenommen worden.[1])

Der zweite Faktor in Gleichung (5) besteht aus einem Volumenverhältnis. Seiner prozentualen Genauigkeit ist die erreichbare Gesamtgenauigkeit proportional. Deshalb muß es auf 0,4 v. T. genau bestimmt sein.

Einfluß darauf üben:

das Volumen der Flaschen.
„ „ „ Ölpipetten, womit man den Ölinhalt stuft.
„ „ „ Rohre bis zum Manometer.
„ „ des Öls selbst.

a) Die Volumenbestimmung der Flaschen

Sie geht mit fast vollem Gewicht in die Genauigkeit ein. Hier können gelegentlich der Auswägung der Flaschen mit Wasser folgende Fehler vorkommen.

---

1) Erich Leonhardt, Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

α) Gewichtssatzfehler

Da stets einige Liter gewogen wurden, so kamen auf eine Flasche etwa 50 Wägungen. Der Gewichtssatzfehler kann also verfünfzigfacht werden. Es ist ausgeschlossen, daß er auf den Liter 0,4 g ausmacht. Erst dieser Betrag würde die Fehlergrenze erreichen.

β) Fehler der Wage

Sie wurden durch stete Vertauschung der Lasten größtenteils ausgeschieden. Daher kann ein merklicher Fehler nicht hier herrühren. Die Wage erlaubte 1 mg noch mit Sicherheit zu wägen.

γ) Auftrieb

Dazu ward der Barometerstand abgelesen, auf 0° reduziert, die Wasserdampfkorrektion mit $^2/_3$ des Sättigungsgehalts in Rechnung gesetzt, und als Volumen das aus den Dichten und Volumina von Glas und Wasser berechnete genommen. Der Fehler an der Auftriebskorrektion fällt in die Fehlergrenze.

δ) Verluste an Wasser im Lauf der Wägung

Das Dampfgewicht in der Flasche betrug maximal $^1/_{50}$ von etwa 6 Mol, also etwa 2 g. Selbst wenn man mit dem zehnfachen Abgang an Wasserdampf rechnet, fällt er noch immer in die Fehler. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß er bei der sorgfältigen Bedeckung der Flaschenmündung solche Beträge erreichte.

ε) Temperaturfehler

Zur Umrechnung der Wägungen in Volumina bedarf man der Dichte des Wassers, für welche Temperatur, ob für die bei der Wägung oder für die nach Ausgießen des gewogenen Wassers in die Flasche, das hängt von der Schnelligkeit des Auswägungsverfahrens ab:

Wägt man sehr langsam, so hat das Wasser in der Flasche am Schluß eine Temperatur, die von der bei der Wägung nicht mehr abhängt, die aber allein dafür bestimmend ist, daß die Flasche nun eben voll ist. Also kommt dann für das Gesamtvolumen allen eingewogenen Wassers nur diese Endtemperatur in Frage. Sie wird wegen der Höhe der Flasche und der in jedem Zimmer vorhandenen Temperaturstufung von unten nach oben steigen. Umrühren kann man nur vor dem letzten Ein-

gießen, und das wirkt nicht sehr definiert. Man muß also die Temperaturverteilung in der Flasche mit eingetauchten Thermometern messen. Am Wasser allein bedingen 2° in der Gegend von Zimmertemperatur eben etwa 0,4 v. T. Fehler.

Hat man aber sehr rasch gewogen, so ist es wahrscheinlich, daß man weitgehend mit der Durchschnittstemperatur der eingewogenen Wassermengen zu tun hat, so daß man über die Endtemperatur dann etwas aussagen kann, auch ohne sie mit Thermometern gemessen zu haben.

ζ) Bezugstemperatur des Flaschenvolumens

Die der *Eichung* ist die Endtemperatur der Eichwägungen, gemessen in der Flasche. Bei $16{,}3 \pm 0{,}6°$ war das *Volumen der Ölflasche*[1]) gleich $[1{,}3045 \pm 0{,}0001] \cdot 10^5$ cm³.

Die bei einer C_v-*Messung* ist unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Gußeisen $3 \cdot 10^{-5}$ aus

$$v = v_0 [1 + 0{,}00003 (t - t_0)] \tag{16}$$

jeweils zu berechnen. Doch kommt diese Korrektion erst bei Temperaturdifferenzen (gegen die Temperatur der Eichung) von mehr als 10° in Frage.

η) Prozentualer Einfluß des Flaschenvolumenfehlers

Das Volumen der *Meß*flasche mit der genannten Genauigkeit zu bestimmen, ist nicht erforderlich. Man braucht nur prozentuale Änderung auf 0,4 v. T. zu kennen, die eintritt, wenn man es um einen kleinen, bekannten Absolutbetrag, z. B. um einige 100—1000 ccm (s. w. u. Siphon) vergrößert oder verringert.

Das Volumen der Ölflasche dagegen muß, mindestens in den normalen Fällen, auf etwa 0,4 v. T., ja noch genauer bekannt sein, aus folgendem Grund:

Das gestufte Luftvolumen macht in praxi $^8/_{12}$ oder mehr von der Flasche aus. Ist also das Sperrölvolumen mehr als genau genug bekannt, das Flaschenvolumen aber mit 0,4 v. T. Fehler, so erhält man einen Fehler von 0,6 v. T.

Allgemein wird C_v im selben Verhältnis fehlerhafter, wie man nur Teile des Volumens der Ölflasche benützt. Daher ist eine Auswägungsgenauigkeit von 0,2 v. T. nötig, wenn man

1) Vgl. E. Leonhardt, Inaug.-Diss. 1926.

zwei spezifische Wärmen gegeneinander messen will, die sich wie 1:2 verhalten (z. B. Edelgas: Luft 3:5).

Dies zeigt, daß etwa $^1/_2$ Promille die äußerste Genauigkeitsgrenze von C_v (bei unserer Methode) sein wird, weil man Auswägung so großer Gefäße kaum auf größere Genauigkeit treiben kann.

b) Volumenbestimmung der Ölpipetten

Da das Gesamtvolumen der gestuften Ölmenge etwa das halbe Volumen der Ölflasche ausmacht, so genügt hier die halbe Genauigkeit. Die drohenden Fehler sind die gleichen, aber weit leichter zu vermeiden.

Fehler von Gewichtssatz, Wage und Auftrieb vermeidet man wie oben. Den von Wasserverlust hat man hier nicht zu fürchten. Die Messung der Endtemperatur ist einfach und einwandfrei möglich.

Die Pipettenausdehnung ist stets zu vernachlässigen.

c) Volumen der Teile in den Flaschen und der Rohrleitungen

Diese Volumina sind nur ein kleiner Teil der Meßvolumina. Man reicht deshalb hier mit viel kleineren Relativgenauigkeiten aus.

In die Flaschen ragende Teile werden durch Eintauchen volumetriert, angesetzte Rohre teils geometrisch berechnet, teils mittels des Gasgesetzes ausmanometriert. Alle diese Genauigkeiten sind weit mehr als ausreichend.

Ein merklicher Fehler von hier ist keinesfalls zu fürchten, da 0,4 v. T. im schlimmsten Fall 52 ccm sind bzw. 26 ccm, falls die halbe Flasche benützt wird.

d) Volumen des Öls

Das Öl muß bestimmte Eigenschaften haben: bei allen Meßtemperaturen verschwindenden *Dampfdruck*, nicht zu hohe *Zähigkeit*, geringe *Lösefähigkeit für Luft*, keine merkliche *Angreifbarkeit durch Sauerstoff*.

Man muß das *Öl trocknen* durch gebrochene Destillation. Natrium soll man nur zur *Prüfung* auf Trockenheit nehmen. Denn es beschleunigt die Oxydation und wirkt verderblich.

Man muß dann das *Öl mit Normalgas sättigen*, es allenfalls vorher durch Vakuumerhitzung entlüften. Das ist bei Benützung von Edelgas nötig. Wahrscheinlich ist es am genauesten, in der Ölflasche immer nur Luft zu verwenden.

Für das *Volumen des Öls* in der Flasche ist seine Temperatur maßgebend. Ihretwegen muß man das Öl immer in der Flasche aufbewahren, damit es die Temperatur der Flasche und ihres Bades hat. Daher auch soll man stets nur kleine Mengen beim Versuch selbst entnehmen. Das ist auch deshalb nötig, weil Temperaturdifferenzen im Öl zu Strömungen des Gases über ihm führen und die Schicksale des Wölkchens beeinflussen können. Der Ausdehnungskoeffizient muß bestimmt werden und ergab sich zu etwa $7{,}6 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{grad}^{-1}$. An manchen Ölen ist die Ausdehnungsgeschwindigkeit merklich, so daß man thermische Nachwirkungen bekommt. Auch dies ist jeweils nachzuprüfen.

Da erst $^1/_2{}^\circ$ einen merklichen Einfluß auf das Volumen ausübt, ist der Fehler vom Ölvolumen praktisch immer hinreichend klein, um vernachlässigt zu werden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die beiden *Hauptfaktoren bei der Berechnung von* C_v, die *Molarwärme des Normalgases* und das *maßgebende Volumenverhältnis* sich auf 0,4 v. T. bestimmen lassen, und daß die Grenze wesentlich dadurch bedingt ist, daß man die Volumenbestimmung der Ölflasche nicht genauer machen kann.

4. Genauigkeit der Gas-Korrektions-Faktoren

a) Dichten

Soweit man nicht die Dichten unmittelbar empirisch bestimmt, bedarf man der Zustandsgleichung, praktisch entweder der von Berthelot oder der von van der Waals-van Laar, am besten mit empirisch für die betreffenden Bedingungen bestimmten Konstanten.

Die Korrektionen machen in allen Fällen höchstens 2 v. H. am Ergebnis. Also sollten sie selbst auf 2 v. H. genau sein.

Zwar lassen sich Temperatur und Druck stets leicht auf diese Genauigkeit messen, nicht aber wird man mit gleicher Sicherheit auf hinreichende Genauigkeit der kritischen Größen rechnen dürfen. Denn wenn auch die kritischen Temperaturen

noch im allgemeinen so genau vorliegen, ist das mit den *kritischen Drucken* wohl nur gerade eben oder auch nicht mehr der Fall. Der Temperatureinfluß hat in Berthelots Gleichung für $\frac{\vartheta_0}{T} = 0{,}236$ ein a-Maximum zur Folge.

Es hängt also, wie zu erwarten war, vom einzelnen Gas ab, ob man die Zustandsgleichungen mit hinreichender Genauigkeit auswerten kann oder nicht.

b) Spannungskoeffizienten

Auch hier wäre unmittelbare Messung das Gewiesene.

Die Korrektionen bleiben auch hier in gleicher Größenordnung. Der Einfluß des kritischen Drucks ist der gleiche wie bei den Dichten. Der Fehler im Temperaturverhältnis verdreifacht sich, hat kein Maximum.

c) Methoden zu unmittelbarer Messung der Dichten und Spannungskoeffizienten

Läßt man rund 3 Mol gewogenes Kondensat in die Meßflasche verdampfen, war die Wägung auf 0,4 v. T. genau, was hier ohne weiteres gelingt, mißt man an einem gewöhnlichen Spiegelmanometer oder mit Kathetometer den Druck auf 0,2 mm genau, was gleichfalls sicher möglich ist, die Flaschentemperatur aber auf 0,12° genau, was wenigstens für das Mittel aus den in verschiedenen Höhen gemessenen Temperaturen noch möglich ist, so erhält man die Dichte ebenfalls auf 0,4 v. T. genau. Wie meist, ist die Definierung und Messung der Temperatur die Hauptsache.

Die Messung der Spannungskoeffizienten kann sich daran anschließen. Man hat dazu nur die Temperatur definiert zu steigern und die Druckzuwüchse zu messen. Bei ausreichender Genauigkeit kann man auch zugleich den zweiten Differentialquotienten erhalten, der zur Reduktion auf idealen Gaszustand bei der Berechnung von $C_{v_{v=\infty}}$, benützt wird.

d) Die Reduktion von C_v auf $v = \infty$

Da man als Normalgas praktisch stets Luft benützt, so werden die Korrektionen für sie in (5c) und (5d) praktisch fast verschwinden, so daß man genähert schreiben kann:

$$C_v = C'_{v\,\mathrm{roh}} \cdot \left[1 + \frac{27}{32} \cdot \frac{p}{\pi_0} \left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^3\right]. \tag{17a}$$

Bei Reduktion auf $v=\infty$ ist davon zu subtrahieren:

$$\left(R\cdot\left[\frac{27}{32}\,\frac{p}{\pi_0}\left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^3\right]\right). \tag{17b}$$

Daher üben die Spannungskoeffizienten einen um so mehr verminderten Einfluß, je kleiner die Molarwärme des Meßgases. Für ein Edelgas also tritt nur ein Drittel der Spannungskorrektion ein, da $C'_{v\,\mathrm{roh}}-R=\frac{1}{3}C'_{v\,\mathrm{roh}}$ usw.

Es ist deshalb zweckmäßig, die Korrektion auf ideales Gas immer *dann* anzubringen, wenn man sich für die Größen γ in (5) überhaupt einer Zustandsgleichung bedient hat. Denn dann wird die aus der Zustandsgleichung stammende Unsicherheit an der reduzierten Zahl voraussichtlich immer kleiner sein, als die an der nichtreduzierten. Wird doch die Größe c in Gleichung (5) für das unreduzierte C_v im vollen Betrag, für das reduzierte aber auf den Bruchteil $\frac{C_v-R}{C_v}$ verringert eingehen.

Anders ausgedrückt: Es *ist* bereits *durch das manometrische Meßverfahren* an sich bei unserer Methode eine *teilweise Reduktion auf* $v=\infty$ *vollzogen*. Man kann das dadurch zum Ausdruck bringen, daß man in Gleichung (5b) die Größen c mit den zugehörigen $\frac{C_v-R}{C_v}$ multipliziert; darin darf C_v ein auf 1—2 v. H. genauer Näherungswert sein.

Diese eigentümliche Beziehung ist abermals günstig, um recht genaue Werte bei Messung von C_v an Edelgasen zu bekommen.

Bei Mischgasen, bzw. bei Messung großer Molarwärmen an Gaslösungen in Luft, fällt jede Korrektion so klein aus, daß die C_v dadurch kaum fehlerhaft werden.

D. Zusammenfassung

1. Die Prinzipien der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme C_v an Gasen werden bis zu den praktisch benützten Endgleichungen entwickelt; jedoch einstweilen unter der Voraussetzung, daß den Prinzipien selbst durch die experimentelle Anordnung genügt wird. In einer zweiten Abhandlung wird gezeigt werden, wo man experimentell

von den Prinzipien abweicht, welche Fehler, bzw. Korrektionen das bedingt, und wie man sie umgeht oder bestimmt.

2. Unter der unter 1. genannten Voraussetzung läßt sich nachweisen, daß die Genauigkeit der C_v-Werte mit der von uns benützten Apparatur 0,4 v. T. erreicht, also etwa die Definiertheitsgrenze der Zahlwerte für R. Der Einfluß der einzelnen Faktoren auf die Genauigkeit wird abgeleitet.

3. Die hohe Genauigkeit zeitigt als wichtigste Frucht die nunmehr bestehende Möglichkeit, Tausende von Stoffen auf ihr C_v im idealen Gaszustand durchzumessen; nämlich alle diejenigen, die bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck haben, der etwa ein paar mm Hg beträgt. So erhält man das C_v dieser Dämpfe noch auf rund 1—5 v. H. genau, also etwa so genau, wie man bisher C_v an reinen Gasen zu kennen pflegte.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut d. Universität, den 3. Mai 1927.

(Eingegangen 4. Mai 1927.)

2. *Stehende Wellen des zirkular und elliptisch polarisierten Lichtes;* *von Marin Katalinić*

(Hierzu Tafel VI)

In der Theorie der stehenden Lichtwellen, die beim senkrechten Einfall auf einen Spiegel entstehen, wird gewöhnlich angenommen, beide sich in entgegengesetzten Richtungen fortpflanzenden und dabei interferierenden Wellenzüge seien in derselben Ebene linear polarisiert. Nun ist es aber richtiger anzunehmen, das bei derartigen Versuchen gewöhnlich verwendete natürliche Licht sei überwiegend elliptisch polarisiert, wobei die Exzentrizitäten und die Achsenazimute der Polarisationsellipsen in schneller Folge sprungweise veränderlich seien. Von diesem Standpunkte aus bleibt dann die Frage über den wahren Schwingungszustand in den von von O. Wiener sowie von Drude und Nernst durch senkrechten Einfall auf einen Spiegel hergestellten und nachgewiesenen stehenden Lichtwellen offen. Anderseits ist das Problem derartiger stehender Wellen des zirkular und elliptisch polarisierten Lichtes schon an sich interessant. Die Theorie ergibt nämlich daß beim senkrechten Einfall dieser Wellenarten zwei Arten der stehenden Lichtwellen denkbar sind, die sehr eigentümliche Strukturen aufweisen, insbesondere die zweite, da dieselbe knotenlos sein sollte. Vom Standpunkte der elektromagnetischen Lichttheorie aus fällt außerdem der Umstand auf, daß bei beiden Arten der stehenden Wellen der magnetische Vektor nicht mehr senkrecht zum elektrischen liegt.

In den darüber angestellten Versuchen gelang es mir, die Knoten der ersten Art dieser stehenden Wellen nachzuweisen.

Theoretisches

1. Es möge sich in einem homogenen isotropen Medium ein ebener monochromatischer Lichtwellenzug, welcher zirkular

polarisiert nach links sein möge, in der Richtung der $+x$-Achse fortpflanzen und nach dem senkrechten Einfalle auf einen vollkommenen Spiegel ($R = 1$) sich in der Richtung $-x$ reflektieren. Nimmt man zur Darstellung der einfallenden Welle folgende elektrische und magnetische Komponenten an:

$$(1)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E} \cdot \cos\alpha, \quad \mathfrak{E}_z = \mathfrak{E} \cdot \sin\alpha; & \mathfrak{H}_y = -\mathfrak{E} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \sin\alpha, \\ & \mathfrak{H}_z = +\mathfrak{E} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \cos\alpha, \end{cases}$$

so gelten für die reflektierte Welle die folgenden Ansätze:

$$(2)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_y = -\mathfrak{E} \cdot \cos\beta, \ \mathfrak{E}_z = -\mathfrak{E} \cdot \sin\beta; & \mathfrak{H}_y = -\mathfrak{E} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \sin\beta, \\ & \mathfrak{H}_z = +\mathfrak{E} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \cos\beta, \end{cases}$$

wobei

$$\alpha = 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right), \quad \beta = 2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{x}{\lambda}\right)$$

zu setzen ist.

Die Superposition ergibt folgende elektrische Komponenten der stehenden Welle:

$$(3)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_y' = 2\mathfrak{E} \cdot \sin 2\pi\frac{t}{T} \cdot \sin 2\pi\frac{x}{\lambda} = 2\mathfrak{E} \cdot \sin\tau \cdot \sin\xi \\ \mathfrak{E}_z' = -2\mathfrak{E} \cdot \cos 2\pi\frac{t}{T} \cdot \sin 2\pi\frac{x}{\lambda} = -2\mathfrak{E} \cdot \cos\tau \cdot \sin\xi. \end{cases}$$

Als Betrag des elektrischen Vektors folgt daraus der zeitlich konstante Wert:

$$(4)\qquad |\mathfrak{E}_r| = 2\mathfrak{E} \cdot \sin 2\pi\frac{x}{\lambda},$$

dessen jeweiliges Azimut durch

$$(5)\qquad \operatorname{tg}\varphi = -\operatorname{tg} 2\pi\frac{t}{T}$$

gegeben ist.

Die resultierende stehende Welle weist daher in den Punkten $x = 2n\frac{\lambda}{4}$ ihre Knoten und in den Punkten $x = (2n+1)\cdot\frac{\lambda}{4}$ ihre Bäuche von zeitlich unveränderlicher Intensität auf. Die Vektoren $\mathfrak{E}_r$ liegen zwar in einem gegebenen Augenblicke in allen Punkten in derselben Ebene, diese aber vollführt innerhalb der Periode T eine volle Umdrehung gegen den Uhrzeiger mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit.

Die Superposition der magnetischen Komponenten ergibt:

$$\mathfrak{H}_y' = -2\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\sin\tau\cdot\cos\xi, \quad \mathfrak{H}_z' = +2\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\cos\tau\cdot\cos\xi,$$

woraus sich

$$|\mathfrak{H}_r| = 2\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\cos\xi$$

und das Azimut $\operatorname{tg}\varphi_1 = -\operatorname{tg}\tau$ ergeben. Die magnetische stehende Welle hat die gleichen Eigenschaften wie die elektrische, nur eilt sie der elektrischen um $\lambda/4$ voran. Es fällt aber insbesondere das außergewöhnliche Ergebnis auf, daß bei dieser Art der stehenden Wellen *beide Vektoren auf derselben Geraden*, und zwar im Intervalle $\left(0, \frac{\lambda}{4}\right)$ und allen darauffolgenden ungeraden Intervallen in entgegengesetzten, in den dazwischenliegenden in denselben Richtungen liegen. — Eine derartige stehende Welle kann man als eine *rotierende stehende Welle* bezeichnen.

2. Nehmen wir an, die in der Richtung der negativen x-Achse vorgehende Welle sei durch die Ansätze:

$$\mathfrak{E}_y = -\mathfrak{E}\cdot\cos\beta, \quad \mathfrak{E}_z = +\mathfrak{E}\cdot\sin\beta; \quad \mathfrak{H}_y = +\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\sin\beta,$$
$$\mathfrak{H}_z = +\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\cos\beta$$

dargestellt; d. h. sie sei bezüglich *ihrer* Fortpflanzungsrichtung zirkular polarisiert nach links. Wenn man aber die Vektoren beider Wellen in einem gegebenen Punkte aus der Richtung $+x$ gegen $-x$ betrachtet denkt, so rotieren die Vektoren der in der Richtung $+x$ vorgehenden Welle gegen den Uhrzeiger, diejenigen der anderen mit dem Uhrzeiger. Die Superposition ergibt folgende Komponenten der elektrischen stehenden Welle:

$$\mathfrak{E}_y' = +2\mathfrak{E}\cdot\sin\tau\cdot\sin\xi, \quad \mathfrak{E}_z = +2\mathfrak{E}\cdot\sin\tau\cdot\cos\xi,$$

und daraus:

$$\mathfrak{E}_r = 2\mathfrak{E}\cdot\sin 2\pi\frac{t}{T} \tag{6}$$

und

$$\operatorname{tg}\varphi = \operatorname{tg} 2\pi\frac{x}{\lambda}. \tag{7}$$

Auf dem gleichen Wege ergibt es sich für die magnetische stehende Welle:

$$\mathfrak{H}_y' = 2\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\cos\tau\cdot\sin\xi, \quad \mathfrak{H}_z' = 2\mathfrak{E}\cdot\sqrt{\varepsilon}\cdot\cos\tau\cdot\cos\xi;$$

daraus

$$|\mathfrak{H}_r| = 2\mathfrak{E} \cdot \cos 2\pi \frac{t}{T} \tag{8}$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}. \tag{9}$$

Nach (6) und (8) sind die Beträge der Vektoren $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{H}_r$ in einem Punkte von der Lage dieses Punktes an der Wellenachse unabhängig. Ein jeder von ihnen hat in einem Augenblicke $t = t_0$ längs der ganzen Wellenachse den gleichen Betrag; dieser aber ändert sich innerhalb einer Periode harmonisch. *Die stehende Welle hat folglich keine Knoten und keine Bäuche.* — Anderseits ist nach (7) das Azimut des Vektors $\mathfrak{E}_r$ eine Funktion der Punktlage an der Wellenachse. Wenn man in der Richtung $+x$ fortschreitet, so ändert sich das Azimut gleichmäßig im Sinne der Uhrzeigerbewegung. Wenn man also aus der Richtung $+x$ gegen $-x$ blickt, so bilden die Vektoren eine linksgängige zylindrische Schraubenfläche vom veränderlichen Radius, als Hauptnormalen der hinzugehörigen Helix; λ ist die Höhe eines Schraubenganges. — Eine ganz ähnliche Form und Eigenschaften weist die durch die Formeln (8) u. (9) dargestellte magnetische stehende Welle auf. — Anderseits liegen auch bei dieser Art der stehenden Wellen der magnetische und der elektrische Vektor auf derselben Geraden. Die magnetische Welle ist gegen die elektrische um $\lambda/4$ verschoben. Eine derartige stehende Welle werden wir als eine *helikoidale stehende Welle* bezeichnen.

Die vorausgesetzte Umkehrung des absoluten Rotationssinnes der Vektoren wird dadurch bewerkstelligt, daß in den Gang der einfallenden zirkular polarisierten Strahlen ein $\lambda/4$-Plättchen dicht vor dem Spiegel eingesetzt wird; dieses Plättchen bringt dann in den reflektierten Strahlen die Wirkung eines $\lambda/2$-Plättchens hervor.

Beide Arten der stehenden Wellen stimmen mit den stehenden linear polarisierten Wellen darin überein, daß die magnetische gegen die elektrische stehende Welle phasig um $\lambda/4$ verschoben ist. Sie unterscheiden sich aber von den linear polarisierten stehenden Wellen erstens durch die gegenseitige Lage der Vektoren $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{H}_r$. Anderseits ist es leicht einzusehen, daß bei ihnen der Poyntingsche Vektor $\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}_r, \mathfrak{H}_r]$

ständig verschwindet, was bei den linear polarisierten Wellen nicht der Fall ist. Aus der Poyntingschen Gleichung folgt dann, daß in jedem beliebig kleinen begrenzten Raume innerhalb des von diesen Wellen durchquerten Gebietes die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int E\,dv = -\int \mathfrak{S}_n\,ds = 0,$$

d. h.:

$$\int E\,dv = \text{const.}$$

erfüllt ist.

3. Von den Eigenschaften, welche nach dem vorhergehenden einer rotierenden stehenden Welle zukommen, ist bloß das Bestehen der Knoten und der Bäuche experimentell nachweisbar, weil die übrigen offenbar außerhalb der Nachweismöglichkeit liegen. Der Nachweis einer helikoidalen stehenden Welle würde dann darin bestehen, daß sie keine Knotenlinien zu liefern vermag. Die mehr oder weniger unvermeidlichen Versuchsfehler bringen aber beträchtliche Abweichungen von den hier vorausgesetzten Bedingungen mit, woraus dann allerdings etwaige Abweichungen von den theoretisch gewonnenen Ergebnissen zu folgern sind. So ist einerseits das Reflexionsvermögen des Spiegels $R < 1$. Anderseits, da man mit spektral zerlegtem Lichte arbeitet, ist nur ein schmaler Streifen der einfallenden Wellenlängen genau zirkular polarisiert. In den übrigen Wellenlängen oberhalb und unterhalb dieses Bereiches ist das einfallende Licht elliptisch polarisiert. Wir kommen somit zur allgemeinen Frage über die stehenden Wellen des elliptisch polarisierten Lichtes.

Wir wollen die Untersuchung des Einflusses beider Umstände vereinigen und zunächst ihren Einfluß auf die rotierende stehende Welle untersuchen. Bezeichnen wir die elektrische Amplitude der einfallenden Welle (1) mit $\mathfrak{E}_1$, die der reflektierten mit $\mathfrak{E}_2$ und setzen wir $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}\left(1 + \frac{1}{m}\right)$, $\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}$. Nehmen wir weiter an, das verwendete $\lambda/4$-Plättchen erzeuge eine Phasenverschiebung $\Delta = \frac{\pi}{2} \pm \gamma$, und zwar es soll die in der Ebene xz schwingende elektrische Komponente um diesen Betrag gegen die in der Ebene xy schwingende zurückbleiben Wir werden noch vorläufig annehmen, daß die Hauptebenen

des $\lambda/4$-Plättchens im genauen Azimute $\pm 45^0$ gegen den Hauptschnitt des polarisierenden Nicols eingestellt sind. Die resultierende stehende Welle hat dann folgende Komponenten:

$$(10)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_y' = \dfrac{\mathfrak{E}}{m} \cdot \cos\alpha + 2\mathfrak{E} \cdot \sin\tau \cdot \sin\xi \\ \mathfrak{E}_z' = \dfrac{\mathfrak{E}}{m} \cdot \sin(\alpha \pm \gamma) - 2\mathfrak{E} \cdot \sin\xi \cdot \cos(\tau \pm \gamma). \end{cases}$$

Für die Größe $\mathfrak{E}_r^2$, welche wir im Folgenden kurzum als die elektrische Intensität bezeichnen, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$(11)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_r^2 = \dfrac{\mathfrak{E}^2}{m^2} \cdot [\cos^2\alpha + \sin^2(\alpha \pm \gamma)] \\ \quad + 4\mathfrak{E}^2 \cdot \sin^2\xi \cdot [\sin^2\tau + \cos^2(\tau \pm \gamma)] \\ \quad + \dfrac{4\mathfrak{E}^2}{m} \cdot \sin\xi \cdot [\cos\alpha \cdot \sin\tau - \sin(\alpha \pm \gamma) \cdot \cos(\tau \pm \gamma)]. \end{cases}$$

Die elektrische Intensität hat also die Knoten wiederum in den Punkten $x = 2n\frac{\lambda}{4}$, mit dem mittleren Betrage

$$\mathfrak{E}_{r,0}^2 = \frac{\mathfrak{E}^2}{m^2},$$

und die Bäuche in den Punkten $x = (2n+1) \cdot \frac{\lambda}{4}$, mit dem mittleren Betrage $\mathfrak{E}_{r,1}^2 = \mathfrak{E}^2 \cdot \left(2 + \frac{1}{m}\right)^2$. Das jeweilige Azimut von $\mathfrak{E}_r$ ist durch den Ausdruck

$$(12)\qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{\cos\alpha + 2m \cdot \sin\tau \cdot \sin\xi}{\sin(\alpha \pm \gamma) - 2m \cdot \cos(\tau \pm \gamma) \cdot \sin\xi}$$

gegeben.

Läßt man die Intensitätsverluste bei der Reflexion außer acht und setzt man $\frac{1}{m} = 0$, $\gamma \gtrless 0$, so gelangt man zu einem dem eingangs betrachteten analogen Falle. Die sich aus (12) ergebende Formel

$$\operatorname{cotg}\varphi = -\frac{\cos(\tau \pm \gamma)}{\sin\tau} = \pm\sin\gamma - \cos\gamma \cdot \operatorname{cotg}\tau$$

bedeutet eine ungleichförmige Drehung des Vektors $\mathfrak{E}_r$ gegen den Uhrzeiger. Sein Endpunkt beschreibt dabei eine Ellipse:

$$y^2 + z^2 \mp 2yz \cdot \sin\gamma = 4\mathfrak{E}^2 \cdot \sin^2\xi \cdot \cos^2\gamma.$$

Folglich sind die Polarisationsellipsen für verschiedene x innerhalb einer Wellenlänge bei einem gegebenen Werte γ

lauter untereinander ähnliche Ellipsen, deren Achsengröße von der Lage des Punktes an der Wellenachse abhängig ist. — Setzt man $\gamma = \frac{\pi}{2}$ ein, so artet eine derartige elliptisch polarisierte, rotierende stehende Welle zu einer linear polarisierten ab:

$$\mathfrak{E}_r = 2\sqrt{2} \cdot \mathfrak{E} \sin \xi \cdot \sin \tau .$$

Setzt man dagegen $\gamma = 0$, $\frac{1}{m} > 0$ ein, so gelangt man zur Darstellung des tatsächlichen Schwingungszustandes in denjenigen Wellenlängen λ_0, in denen das verwendete $\lambda/4$-Plättchen die genaue zirkulare Polarisation liefert. Die Gleichung (11) ergibt zunächst den zeitlich konstanten Wert: $\mathfrak{E}_r^2 = \frac{\mathfrak{E}^2}{m^2} + 4\left(1 + \frac{1}{m}\right) \cdot \mathfrak{E}^2 \cdot \sin^2 \xi$.

Das Azimut des magnetischen Vektors $\mathfrak{H}_r$, welcher dem Vektor $\mathfrak{E}_r$ aus der Gleichung (11) entspricht, ist durch die Formel:

$$\text{(13)} \qquad \operatorname{tg} \varphi_1 = - \frac{\sin(\alpha \pm \gamma) + 2m \cdot \cos \xi \cdot \sin(\tau \pm \gamma)}{\cos \alpha + 2m \cdot \cos \tau \cdot \cos \xi}$$

gegeben. Für den betrachteten Fall $\gamma = 0$, $\frac{1}{m} > 0$ ergibt es sich dann aus (12) und (13):

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\cos \alpha + 2m \cdot \sin \tau \cdot \sin \xi}{\sin \alpha + 2m \cdot \cos \tau \cdot \sin \xi}$$

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = - \frac{\sin \alpha + 2m \cdot \sin \tau \cdot \cos \xi}{\cos \alpha + 2m \cdot \cos \tau \cdot \cos \xi};$$

d. h. beide Azimute sind Funktionen der Zeit und der Punktlage auf der Wellenachse. Der zwischen beiden Vektoren eingeschlossene Winkel aber ist dabei zeitlich konstant:

$$\operatorname{tg}(\varphi - \varphi_1) = - \frac{1 + 2m}{2m \cdot (1 + m) \sin 2\xi}.$$

Dieser Winkel ändert sich aber periodisch mit der Periode $\lambda/2$, in der Abhängigkeit von der Punktlage auf der Wellenachse. In den Knoten und in den Bäuchen besitzt er ständig den Wert $\varphi - \varphi_1 = 90^0$, d. h. $\mathfrak{E}_r \perp \mathfrak{H}_r$. Dasselbe ergeben vielmehr die Formeln (12) und (13) für die Knoten und die Bäuche im allgemeinen Falle $\frac{1}{m} > 0$, $\gamma \gtrless 0$. Dies bedeutet dennoch keine Abweichung von der eingangs festgestellten Eigenschaft der reinen rotierenden stehenden Welle mit zirkularem Quer-

schnitte der Schwingung. In den Knoten und in den Bäuchen nämlich gehört nur der eine der Vektoren der stehenden Welle selbst zu; der andere Vektor aber (Amplitude $\mathfrak{H}/m$ bzw. $\mathfrak{E}/m$) stammt von dem dort verbleibenden progressiven Reste der einfallenden Welle. — In dem Falle $\frac{1}{m} = 0$, $\gamma \gtrless 0$, der einer rotierenden stehenden Welle mit dem elliptischen Querschnitte entspricht, erhält man: $\operatorname{tg}(\varphi - \varphi_1) = \pm \operatorname{tg}\gamma \cdot \cos(2\tau \pm \gamma)$. Dieser Winkel ist also in dem vorliegenden Falle innerhalb gewisser Grenzen, und zwar für alle Punkte der Wellennormale in gleichem Ausmaße, zeitlich veränderlich. Er schwankt dabei um die Mittellagen $\varphi - \varphi_1 = 0$ bzw. $\varphi - \varphi_1 = \pi$ herum.

Der allgemeine Fall $\frac{1}{m} > 0$, $\gamma \gtrless 0$ vereinigt in sich die Eigenschaften beider vorhergehenden Fälle. Die Analyse der Formeln (11) bis (13) ergibt folgendes:

a) Die Vektoren (11) verschiedener Punkte der Wellennormale liegen in einem gegebenen Augenblicke nicht in einer Ebene, sondern sie bilden eine krumme Fläche. Legt man durch die Vektoren der Bäuche eine Ebene, so weicht der Vektor eines Punktes desto schneller von dieser Ebene ab, je näher der betreffende Punkt einem Knoten liegt. Die Abweichung in den Gebieten von zwei benachbarten Knoten geschieht in entgegengesetzten Sinnen. Wenn man von $+x$ gegen die Lichtquelle blickt, so bilden die Vektoren $\mathfrak{E}_r$ eine unregelmäßige linksgängige elliptische Helikoide.

b) Das ganze Bild rotiert ungleichförmig gegen den Uhrzeiger, wenn man gegen die Lichtquelle blickt. Gleichzeitig pendeln die Vektoren $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{H}_r$ periodisch um eine gegenseitige Mittellage herum.

Zur weiteren Aufhellung dieses allgemeinen Falles $\frac{1}{m} > 0$, $\gamma \gtrless 0$ enthält die Tab. 1 einige Werte der Winkel φ, φ_1, $\varphi - \varphi_1$ für den Punkt $x = \frac{\lambda}{8}$, welche für $\gamma = +0{,}185\,\frac{\pi}{2}$, $\frac{1}{m} = 0{,}066$ berechnet worden sind. Um diesen Wert $\gamma = +0{,}185\,\frac{\pi}{2} = +16^\circ 39'$ weicht nämlich, auf Grund einer experimentellen Bestimmung von Righi[1]), die in der Wellenlänge

1) A. Righi, Rendic. accad. Lincei (5). 1. [1] S. 193. 1892.

$\lambda = 555\ \mu\mu$ hervorgebrachte Phasenverschiebung von dem Werte $\Delta = \frac{\pi}{2}$ ab, wenn das verwendete $\frac{\lambda}{4}$-Plättchen für die Wellenlänge 454 $\mu\mu$ genau ist. Der Wert $\frac{1}{m} = 0{,}066$ entspricht dem Reflexionsvermögen $R = 0{,}92$, wobei zwischen den in der Detektorschicht interferierenden, reflektierten und einfallenden Intensitäten die Beziehung $i_2 = 0{,}88\, i_1$ bzw. $i_1 = 1{,}1363\, i_2$ besteht. Die Berechnung ergibt, daß dabei die mittlere Intensität der Bäuche ungefähr 1000mal die mittlere Intensität der Knoten übertreffen dürfte. Die Winkel φ und φ_1 sind von der y-Achse aus gerechnet worden.

Tabelle 1

x	t	φ	φ_1	$\varphi - \varphi_1 = 180 \pm$
$\frac{\lambda}{8}$	0	− 88,1°	+104,3°	+12,4°
	$\frac{T}{8}$	− 31,5	+139,8	− 8,7
	$\frac{T}{4}$	+ 17,6	+178,1	−19,5
	$\frac{3T}{8}$	+ 52,6	+233,7	+ 1,1
	$\frac{T}{2}$	+ 91,9	+284,3	+12,4
	$\frac{5T}{8}$	+148,5	+319,8	− 8,7
	$\frac{3T}{4}$	+197,6	+358,1	−19,5
	$\frac{7T}{8}$	+232,6	+ 53,7	+ 1,1

4. Der bei den Versuchen am häufigsten vorkommende Fehler, daß das Azimut der Hauptebenen des $\lambda/4$-Plättchens gegen den Hauptschnitt des Nicols um einen Winkel η von dem Werte $\pm 45°$ abweicht, ruft keine neuen Abweichungen von den bisherigen Ergebnissen hervor. Infolge dieser Abweichung η sind die Amplituden $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ der einfallenden Komponenten voneinander verschieden; ebenso ist $\mathfrak{H}_2 \gtrless \mathfrak{H}_1$. Das einfallende Licht ist daher in allen Wellenlängen elliptisch polarisiert, wobei bloß das Azimut der Hauptachsen der Ellipsen ein von $\pm 45°$ verschiedenes ist. Da die Polarisations-

ellipsen bei der senkrechten Reflexion keine Deformation, eine Verkleinerung der Achsen ausgenommen, erleiden, so besitzen offenbar die hervorgebrachten stehenden Wellen den vorher beschriebenen identische Strukturen und Eigenschaften. Bezeichnet man beispielsweise die Amplituden der Komponenten $\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{E}_z$ mit $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$, setzt man $\mathfrak{E}_2 = \omega\,\mathfrak{E}_1$, und nimmt man in der einfallenden Welle $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}\cdot\left(1+\frac{1}{m}\right)$, in der reflektierten $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}$, so zeigt es sich, daß ω nur eine Zeitverschiebung hervorbringt, da es im Ausdrucke für $\mathfrak{E}_r^2$ nur in den Faktoren erscheint, welche ganz oder überwiegend eine zeitliche Schwankung innerhalb einer Periode bedeuten. Man erhält:

$$\mathfrak{E}_r^2 = \frac{\mathfrak{E}^2}{m^2}\cdot[\cos^2\alpha + \omega^2\cdot\sin^2(\alpha\pm\gamma)]$$
$$+ 4\mathfrak{E}^2\cdot\sin^2\xi\cdot[\sin^2\tau + \omega^2\cdot\cos^2(\tau\pm\gamma)]$$
$$+ \frac{4\mathfrak{E}^2}{m}\cdot\sin\xi\cdot[\cos\alpha\cdot\sin\tau - \omega^2\cdot\sin(\alpha\pm\gamma)\cdot\cos(\tau\pm\gamma)].$$

5. Die Ungleichheit der Amplituden des einfallenden und des reflektierten Lichtes vermag bei den Versuchen über die helikoidale stehende Welle offenbar auf das Verschwinden der Knotenlinien nur günstig einzuwirken; weshalb ihr Einfluß auf die Versuchsergebnisse nicht extra untersucht zu werden braucht. Auch die Untersuchung des Einflusses der Abweichung des Azimutes der Hauptebenen des $\lambda/4$-Plättchens von dem vorgeschriebenen Werte $\pm 45°$ darf ausbleiben, weil bei einer Untersuchung mit der Drude-Nernstschen Methode durch eine allmähliche Drehung des Nicolschen Prismas einmal der genaue Wert $\pm 45°$ doch erreicht wird. Es bleibt also bloß übrig, den Einfluß der Ungenauigkeit des $\lambda/4$-Plättchens bzw. die in den Wellenlängen $\lambda \gtrless \lambda_0$, in denen die Phasenverschiebung von $\Delta = \frac{\pi}{2}$ abweicht, zu erwartende Erscheinung zu erforschen.

Wir denken uns die Ebenen BB, in denen der elektrische Vektor der schneller fortgepflanzten Komponente in dem zirkular polarisierenden $\lambda/4$-Plättchen p und in dem dicht vor dem Spiegel eingesetzten rr schwingt, zueinander und zur xy-Ebene des Koordinatensystems parallel gestellt. Beide

$\lambda/4$-Plättchen seien positiv[1]) und in jedem von ihnen möge die Komponente $\mathfrak{E}_x$ eine Phasenverzögerung $\Delta = \frac{\pi}{2} - \gamma$ erleiden, wobei γ die Abweichung von $\pi/2$ samt ihrem Vorzeichen bedeuten soll. Folglich wird die einfallende Komponente $\mathfrak{E}_x$ bei ihrem Eintreffen auf die vordere Oberfläche des Plättchens rr durch den Ausdruck $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E} \cdot \sin(\alpha + \gamma)$ dargestellt. Nachdem sie bei der ersten Durchquerung des Plättchens rr die gleiche Phasenverschiebung $\Delta = \frac{\pi}{2} - \gamma$ erlitten hat, gelangt sie an den Spiegel mit der Phase $\mathfrak{E}_x = -\mathfrak{E} \cdot \cos(\alpha + 2\gamma)$, welche nach der Reflexion in $\mathfrak{E}_x = +\mathfrak{E} \cdot \cos(\beta + 2\gamma)$ übergeht. Nach der neuerlichen Durchquerung von rr hat man also im Raume rrp die zurückkommende Komponente $\mathfrak{E}_x = +\mathfrak{E} \cdot \sin(\beta + 3\gamma)$, welche mit $\mathfrak{E}_y = -\mathfrak{E} \cdot \cos\beta$ eine bezüglich der Richtung $-x$ elliptisch polarisierte Welle gegen den Uhrzeiger bildet. Die Interferenz mit der einfallenden Welle, deren Komponenten $\mathfrak{E}_y = \mathfrak{E} \cdot \cos\alpha$, $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E} \cdot \sin(\alpha + \gamma)$ sind, ergibt:

$$(14)\quad \mathfrak{E}_r^2 = 4\mathfrak{E}^2 \cdot [\sin^2\tau \cdot \sin^2\xi + \sin^2(\tau + 2\gamma) \cdot \cos^2(\xi + \gamma)].$$

In den Knoten der rotierenden Welle bleibt also eine zeitlich veränderliche Intensität $I = 4\mathfrak{E}^2 \cdot \sin^2(\tau + 2\gamma) \cdot \cos^2\gamma$ mit dem Mittelwerte $I' = 2\mathfrak{E}^2 \cdot \cos^2\gamma$ zurück; für $\lambda = \lambda_0$, wo $\gamma = 0$ ist, ergibt sich daraus der frühere theoretische Betrag $I_0 = 4\mathfrak{E}^2 \cdot \sin^2\tau$ bzw. $I_0' = 2\mathfrak{E}^2$. Wenn man von $\lambda = \lambda_0$ in der Richtung der abnehmenden oder zunehmenden Wellenlängen geht, so nimmt die Intensität der Punkte $x = 2n \cdot \frac{\lambda}{4}$ mit $\cos^2\gamma$ ab; so für $\gamma = \frac{\pi}{4}$ ist $I_1' = \mathfrak{E}^2 = \frac{I_0'}{2}$. Andererseits weist die Intensität in diesen Bereichen $\lambda \gtrless \lambda_0$ ihre Minima auch in den Punkten $\xi + \gamma = (2n+1)\frac{\pi}{2}$, d. h. $x = (2n+1)\frac{\lambda}{4} - \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{2}$ auf, deren Mittelwert $I'' = I'$ ist. Die Intensität

1) Wegen des angenommenen Koordinatensystems bezeichnen wir im folgenden ein $\lambda/4$-Plättchen als positiv, wenn dasselbe die aus dem Nicol hervorkommende Schwingung in eine zirkulare bzw. elliptische nach links verwandelt, falls dabei die Hauptschnittsebene des Nicols den Winkel $+45°$ mit der Ebene $BB \equiv xy$ einschließt $\left[\Delta = (4n+1)\frac{\pi}{2}\right]$. Wir bezeichnen dabei das erwähnte Azimut als positives Azimut des Plättchens.

der Bäuche $x = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$ ist $I_2 = 4\mathfrak{E}^2 \cdot [\sin^2\tau + \sin^2(\tau+2\gamma) \cdot \sin^2\gamma]$ mit dem Mittelwerte $I_2' = 2\mathfrak{E}^2 \cdot (1+\sin^2\gamma)$. Der gleiche Mittelwert herrscht aber auch in den Punkten $\xi + \gamma = n\pi$, d. h. $x = \frac{2n\lambda}{4} - \frac{\gamma}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{2}$.

6. Zur Grundlage der experimentellen Untersuchung müssen wir einerseits die gleichen Voraussetzungen vorausschicken, welche die Grundlage der Versuche von Wiener bzw. von Drude und Nernst bildeten. D. h. wir nehmen erstens an, bloß der eine der Lichtvektoren sei in der chemischen bzw. der fluoreszierenden Wirkung des Lichtes maßgebend; zweitens, dieser maßgebende Vektor sei mit dem elektrischen identisch. Wir sind andererseits wegen der ungewöhnlichen gegenseitigen Lage der Vektoren $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{H}_r$ gezwungen, noch die folgende Annahme vorauszuschicken und zur Grundlage der Versuche zu machen: *die optischen Wirkungen des elektrischen Vektors seien von der Lage des magnetischen unabhängig.* Wir stehen dabei allerdings in einer schwierigeren Lage da, weil keine der bisherigen direkten Erfahrungen zur Aufstellung einer derartigen Annahme zwang. Wenn man aber von der eingangs erwähnten Vorstellung über das natürliche Licht ausgeht, so gelangt man zum gerechtfertigten Schlusse, daß die von O. Wiener, Drude und Nernst nachgewiesenen stehenden Wellen eigentlich aus allen Arten der hier betrachteten rotierenden stehenden Wellen bestanden; d. h. daß sie alle möglichen Strukturen, von derjenigen der rotierenden stehenden Welle mit zirkularem Querschnitte der Schwingung bis zu der linear polarisierten stehenden Welle, in schneller Folge wechselten. Es ergibt sich dann insbesondere, daß in diesen nachgewiesenen stehenden Wellen die magnetischen Vektoren eigentlich alle möglichen Winkel zwischen 0° und 180° mit den elektrischen einschlossen.

Dadurch erwirbt die vorausgesetzte dritte Grundlage eine Bekräftigung. Wir gewinnen gleichzeitig eine Berechtigung zur Anwendung der Methode von O. Wiener sowie derjenigen von Drude und Nernst zur experimentellen Untersuchung dieser Arten der stehenden Wellen.

Auf Grund der Ergebnisse der vorhergehenden theoretischen Untersuchung haben die Experimente zunächst das Be-

stehen der Knoten- und Bäuchelinien der rotierenden stehenden Wellen nachzuweisen. Andererseits hat gleichzeitig die Unabhängigkeit der Lage der Knoten und der Bäuche von der Art der Polarisation des einfallenden Lichtes zum Vorschein zu gelangen. Bei den helikoidalen stehenden Wellen ist das vollständige Fehlen der Knoten und der Bäuche in denjenigen Wellenlängen λ_0 nachzuweisen, in welchen beide verwendeten $\lambda/4$-Plättchen die genaue Phasenverschiebung $\Delta = (4n \pm 1)\frac{\pi}{2}$ erzeugen. Das letzte Ergebnis der Theorie der helikoidalen Wellen: eine Verdoppelung der Knoten- und Bäuchelinien in den von λ_0 entfernten Spektralbereichen gehört allerdings, wegen der geringen in Betracht kommenden Intensitätsunterschiede, zu schwer verifizierbaren Objekten der Untersuchung.

Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse

1. Wegen der Beschaffenheit der angegebenen Ziele der experimentellen Untersuchung hat sich die Anwendung der Methode von Drude und Nernst am zweckmäßigsten erwiesen. Vor der Wienerschen Methode hat sie insbesondere den Vorrang, dem Experimentierenden Möglichkeit darzubieten, das an der Detektorschicht beobachtete durch geeignete Mittel nachzuprüfen und zu kontrollieren. Die hauptsächlichen Ergebnisse wurden dennoch auch durch die Methode von Wiener festgestellt.

Als fluoreszierende Flüssigkeit wurde eine gelatinierte Lösung von Natronfluoreszein in der von Drude und Nernst angegebenen Konzentration verwendet.[1]) Von der Lösung wurden etwa 45,24 mm³ auf zwei sorgfältig gewählten und gereinigten Glasplättchen (26 × 76 × 0,6 mm) aufgetragen und über dieselben durch rasches Übereinanderziehen gleichmäßig verteilt. Nimmt man als spez. Gewicht des Natriumfluoreszeins $s = 2$ an, so waren in der genannten Menge der Lösung 0,08596 mm³ feste Materie enthalten, welche somit an den Platten eine 22,9 $\mu\mu$, d. h. etwa $^1/_{20}$ λ der Wasserstofflinie Hγ

1) Über die Verfertigung vgl. eine Notiz von mir Ztschr. f. Phys. 38. S. 511. 1926. Eine derart zubereitete Lösung ist erst nach einem Stehen in der Dauer von 10—15 Tagen zur Herstellung von brauchbaren homogenen fluoreszierenden Schichten verwendbar.

dicke Schicht bildete. — In den nach der Methode von Wiener gemachten Aufnahmen bestand die lichtempfindliche Schicht aus einer etwa 23,5 $\mu\mu = {}^1/_{16}\ \lambda$ der Linie $H\gamma$ starken Schicht von Chlorsilberkollodium. Zu einem Quantum einer 7,6 proz. Lösung von $AgNO_3$ (2 Teile Äther + 1 Teil Alkohol) wurde ein halb so großes Quantum einer 7,6 proz. alkoholischen Lösung von $CaCl_2$ zugesetzt und die Mischung auf ihr 10 bis 20 faches durch 1 Teil Alkohol und 2 Teile Äther mit ein wenig Kollodium verdünnt. In dem Volumen von 45,24 mm^3 einer 20 fach verdünnten Mischung waren dann 0,08822 mm^3 feste Substanz enthalten, wenn man ihr spez. Gewicht $s = 2$ gleichsetzt.

Die Versuchsanordnung für die helikoidale stehende Welle ist aus der Fig. 1 ersichtlich; bei den Versuchen über die

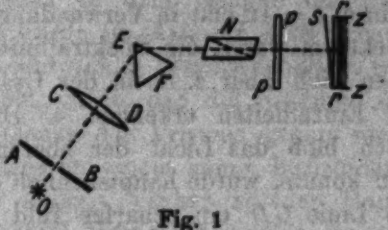


Fig. 1

rotierenden stehenden Wellen kam das Plättchen *rr* weg. Das Licht aus dem Krater der oberen Kohle eines Lichtbogens (10 A × 60 V Gleichstrom oder 10 A × 150 V Wechselstrom) fiel unmittelbar auf einen 0,5—1,0 breiten Spalt *AB* senkrecht auf. Der durchgelassene Lichtstreifen wurde nach dem Durchgange durch eine Sammellinse *CD* im Prisma *EF* spektral zerlegt. Das Spektrum wurde im Nicol *N* linear und in einem $\lambda/4$-Plättchen *pp* zirkular bzw. elliptisch polarisiert. Der Silberspiegel *zz* kam dort zu liegen, wo *CD* ein scharfes Bild des Spektrums entwarf. Durch *s* ist die Glasplatte mit der Detektorschicht angedeutet. Sie wurde mit Hilfe von zwei starken Klemmen an den Spiegel derart angepreßt, daß die eine ihrer Querkanten (26 mm) unmittelbar an den Spiegel kam, während zwischen der anderen Querkante und dem Spiegel ein 0,01—0,04 mm dicker Papierstreifen eingelegt wurde. Demgemäß verliefen die Knotenlinien der Querkante und den

Spektrallinien beinahe parallel. Die Papierdicke betrug gewöhnlich 0,02 mm und dementsprechend der gegenseitige Abstand der Knotenlinien etwa 0,8 mm. Es wurden aber auch Maßnahmen getroffen, welche die Knotenlinien in schiefer und in fast senkrechter Lage zu den Spektrallinien ergaben. — Das bei den Versuchen über die helikoidale Welle eingelegte Plättchen *rr* bestand aus einem schmalen Streifen (7 × 38 mm) des als *pp* verwendeten λ/4-Plättchens; *rr* bedeckte somit nur einen schmalen Teil des Spiegels.

Da ich über andersartige nicht verfügte, so wurden das Prisma *EF* und die Linse *CD* aus Glas verwendet; der ganze im Glase zurückgelegte Lichtweg ist aber auf nur 7—8 mm herabgedrückt worden. Infolgedessen reichte das Spektrum des Lichtbogens noch über die Fraunhofersche Linie H_1 im Ultravioletten. Als *CD* kam der zentrale Teil einer besseren Schullinse ($f = 12$ cm) in Verwendung. In dem damit entworfenen Spektrum waren die Spektrallinien zwar ziemlich scharf, es ließen sich aber z. B. in der Cyanbande bei $\lambda = 422{,}6\ \mu\mu$ keine Einzelheiten erkennen. — Die erwähnte Anordnung, wonach bloß das Licht der oberen Kohle auf den Spiegel einfallen konnte, wurde hauptsächlich dadurch erreicht, daß durch die Linie *CD* ein scharfes Bild des Lichtbogens an dem Prisma *EF* entworfen und hier das Bild der unteren Kohle und des größten Teiles des Bogens am schwarzen Mattpapier aufgefangen wurde.

Die Silberspiegel (26 × 76 × 1,4 mm) wurden durch chemische Fällung am Glas erhalten. Es wurden als solche sowohl verstärkte und dann künstlich polierte Spiegel, als auch die durch ein eigenes Verfahren in bloß einmaliger Fällung hergestellten und mit einer natürlichen Politur versehenen verwendet. Bei den letzteren bestand die Reduktionsflüssigkeit aus einem Volumteile einer 1proz. Lösung von Formaldehyd, welcher kurz vor der Verwendung 0,1—0,2 Volumteile einer 10proz. Seignettesalzlösung zugesetzt wurden. Nachdem der Spiegel ausgewaschen und vollständig getrocknet war, wurde er nachher 2—3 Tage lang intensivem Sonnenlichte ausgesetzt, um eine langsame Reduktion des mitgefällten Ag_2O herbeizuführen.

Als Polarisator *N* diente ein mittelgroßes Nicolsches Prisma

(Rhombusseiten 18 mm). Zur Herstellung der zirkularen bzw. der elliptischen Polarisation dienten zwei Glimmerplättchen (p_1 und p_2), für welche die erzeugten Phasenverschiebungen im blauen Lichte mittels der Methode von Righi[1]) genau bestimmt waren. Bei dem Plättchen p_1 ergab sich $\Delta = (1 - 0{,}0616) \cdot \frac{\pi}{2}$ für die mittlere Wellenlänge $\lambda = 460\ \mu\mu$; bei dem Plättchen p_2 dagegen $\Delta = (1 - 0{,}174) \cdot \frac{\pi}{2}$ für $\lambda = 450\ \mu\mu$. Nachdem eine vorherige Untersuchung über die Lage der Achsen und über das Vorzeichen der Plättchen auf Grund der Regel von Cotton ergeben hatte, daß beide Plättchen positiv waren, so wurde durch Rechnung gefunden und experimentell bestätigt, daß das Plättchen p_1 in dem Gebiete um $\lambda = 434\ \mu\mu$ die Phasendifferenz $\Delta = \frac{\pi}{2}$ erzeugt, das Plättchen p_2 dagegen in dem Gebiete um $\lambda = 400\ \mu\mu$. — Das $\lambda/4$-Plättchen wurde im Azimute $\pm 45^0$ genau eingestellt, indem es an ein rechtwinklig gleichschenkliges Glasprisma mit Wasser so angeklebt wurde, daß die zur Linie BB senkrechte Linie[2]) zur Hypotenuse des Prismas genau senkrecht stand, während das letztere an einem genau horizontalen Tischchen mit der Kathete anlag. Vorher ist der Hauptschnitt des Nicols genau horizontal eingestellt worden.

Die Versuche wurden zur Nachtzeit im vollständig verdunkelten Experimentierzimmer ausgeführt. Der Lichtbogen war durchaus lichtdicht in einem Skioptikonskasten eingeschlossen. Eine Irisblende an seinem Kopfe ließ nur ein schmales Strahlenbündel auf den Spalt AB einfallen. Das von verschiedenen Bestandteilen der Versuchsanordnung reflektierte Licht wurde durch geeignet angelegte schwarze Schirme sorgfältig hintangehalten. Um den Spiegel mit der Detektorschicht auch von eventuellen Spuren des äußeren fremden Lichtes gänzlich zu beschützen, wurde der Spiegel an der Rückwand einer Art Kamera eingelegt, deren Innenwandung mit schwarzem Mattpapier belegt war. Das spektral zerlegte Licht fiel durch eine rechtwinklige Öffnung an der Vorderseite ein, deren Breite regulierbar war. Ein beträchtlicher

1) A. Righi, a. a. O., S. 189–194.

2) Die Gerade $p'p'$ in den Aufnahmen (Fig. 2, Taf. VI).

Teil des fremden Lichtes war doch unvermeidlich, und zwar das von dem $\lambda/4$-Plättchen p und von dem Nicolrahmen zurückreflektierte, sowie Teile des an der Wandung des Nicols teilweise diffus reflektierten ordentlichen Strahles. Dieses Licht hat sich in den Versuchen als sehr lästig erwiesen, da nur die Intensität des zurückreflektierten Lichtes auf 4—5 Proz. der einfallenden Strahlung abgeschätzt werden konnte. Um seine Wirkung herabzusetzen, wurden bei einigen Versuchen der Nicol und das $\lambda/4$-Plättchen in den Zwischenraum zwischen der Linse CD und dem Prisma EF verlegt.

Die Rückwand der Kamera war doppelt und der innere Teil, welcher den Spiegel trug, war in einem begrenzten Ausmaße um eine horizontale und um eine vertikale Achse drehbar. Außerdem konnte die Kamera gedreht und zugleich mit der Unterlage parallel verschoben werden. Auf diese Weise konnte jedes Spektralgebiet auf senkrechten Einfall in einem irgendwelchen Teile des Spiegels leicht eingestellt werden. — Die Beobachtung geschah durch einen 1 cm hohen horizontalen Ausschnitt in der Vorderwand der Kamera, welcher von ihrer Mitte bis fast zur Querkante verlief. Die eine der Seiten der Kamera war beweglich, wodurch die Beobachtung auch aus schieferen Richtungen ermöglicht wurde.

2. Bei den Versuchen über die rotierenden stehenden Wellen mit der Drude-Nernstschen Methode wurden bei der ersten Anwendung jeder mit der fluoreszierenden Schicht versehenen Glasplatte zuerst Vorversuche in natürlichem Lichte ausgeführt; dann wurde der Reihe nach das Nicol und das $\lambda/4$-Plättchen p eingeschoben. Der keilförmige Raum zwischen der Schicht und dem Spiegel war mit Benzol ausgefüllt, um die gleichzeitig erscheinenden Newtonschen Ringe zum Verschwinden zu bringen. Wenn man nun aus einer Richtung beobachtete, die mit dem Einfallslote einen Winkel von 5 bis 10° einschloß, so erschien die fluoreszierende Schicht von einem System dunkler und heller Linien von der vorausgerechneten Breite und in der vorausgesehenen Lage durchquert. Dieselben waren tadellos sichtbar, wenn das Auge genau akkommodiert oder wenn es nach der Ermüdung zu- und dann plötzlich aufgemacht wurde. Bewegte man das Auge vor dem Spiegel zu der Keilkante senkrecht, so waren sie fast

unbeweglich; sie verschoben sich aber der gedrückten Stelle zu, wenn man Druck auf eine Stelle der Glasplatte ausübte. Sie fehlten ganz über den Stellen, wo bei den künstlich polierten Spiegeln die Silberschicht beim Polieren heruntergefallen war. Derartige Linien verschwanden vollständig, wenn man statt Benzol Zedernöl einführte; durch das Zedernöl nämlich wird die Gelatineschicht zerstört und sie schrumpft zu mikroskopisch zweigförmigen Haufen zusammen.

Keine Änderung in der Lage der Linien trat ein, wenn das Nicol und das $\lambda/4$-Plättchen im Azimute $\pm 45°$ eingesetzt wurden; bloß ihre Deutlichkeit war wegen der Einwirkung des erwähnten fremden Lichtes geringer.[1]) Das Bestehen der Knotenlinien in diesem Falle wurde in allen Wellenlängen von dem grünen Spektralgebiete bis über die erwähnte Cyanbande zweifellos festgestellt. Beim genau senkrechten Einfall waren sie im Grünen und im Blauen am deutlichsten sichtbar. Im Anfange des Ultravioletten, um $\lambda = 400\,\mu\mu$, waren sie unter ganz günstigen Umständen zu sehen, welche hauptsächlich von der Beschaffenheit der fluoreszierenden Schicht abhingen. Sie sind speziell im Gebiete von $\lambda = 460\,\mu\mu$ bis zu $\lambda = 422{,}6\,\mu\mu$ bei der Anwendung des Plättchens p, im Azimute $\pm 45°$, d. h. im zirkular polarisierten Lichte, wiederholt festgestellt worden. Keine Änderung trat auch dann ein, wenn beim feststehenden $\lambda/4$-Plättchen das Nicol langsam gedreht wurde. — Wurde das $\lambda/4$-Plättchen derart eingestellt, daß zwei seiner Kanten (pp und $p'p'$ in den Aufnahmen) das Spektrum schnitten, so verliefen die Interferenzlinien durch den Schatten der Kanten, der die Grenze zwischen den Gebieten der linearen und der elliptischen Polarisation bildete, vollkommen ungestört. Dadurch war die Unabhängigkeit der Lage der Knotenlinien von der Polarisationsart erwiesen.

3. In den mit der Methode von Wiener angestellten Versuchen hatte das $\lambda/4$-Plättchen die zuletzt beschriebene Lage. In den beigegebenen Aufnahmen (Fig. 2a, b, Taf. VI) bedeuten $p\,p$

1) Bereits in natürlichem Lichte blieb ihre Schärfe der in den Aufnahmen von Wiener zurück und zwar vermutlich wegen einer von den Fehlern der Linse OD herrührenden mangelhaften Kohärenz der in einem Punkte interferierenden Strahlen. Ihre Schärfe war doch größer als in den Aufnahmen 2a und 2b (Fig. 2).

und $p'p'$ die Kanten des Plättchens[1]); mit g, b, v, u sind die Spektralbereiche, mit Cy die erwähnte Cyanbande bezeichnet. Bei allen Versuchen fiel das Grenzgebiet zwischen dem Hellblauen und dem Indigoblauen auf den Spiegel senkrecht ein. Die Exposition dauerte 20—30 Min. Die Verstärkung der Negative wurde zuerst mit Pyrogallol und nach der Fixierung mit dem Uranverstärker vorgenommen. — Die Ursache der geringen Deutlichkeit liegt größtenteils in dem erwähnten unvermeidlichen Teile des fremden Lichtes; anderseits können auch die unwillkürlichen Verschiebungen der Bogenlampe bei der Regulation des Kohlenabstandes dazu beigetragen haben. Die Flecke und Verzerrungen im oberen Teile der Fig. 2a rühren davon her, daß sich Teile der Kollodiumschicht während des Fixierens und Auswaschens abgelöst und verschoben haben. Am Negative der Reproduktion 2b sind die Knotenlinien in der unteren Ecke oberhalb b besonders deutlich erschienen. Nun ist die Verstärkung mit Uran in diesem Teile weniger wirksam gewesen und diese Linien sind in der Reproduktion noch kaum sichtbar. Diese Versuche sind ohne Benzol ausgeführt worden.

4. P. Selényi[2]) hat zur Sichtbarmachung der Knotenlinien die Lichtzerstreuung an einer feinen Schicht von ultramikroskopischen Schwefelteilchen verwendet. Mittels der Methode hat er in zwei anderen Fällen der Interferenz und der stehenden Wellen positive Resultate erhalten; er spricht aber den Zweifel darüber aus, ob eine Beobachtung der beim senkrechten Einfall des Lichtes entstehenden Knoten- und Bäuchelinien aus der Einfallsseite zuversichtlich sei („man kann nicht darüber sicher sein, was es das am Präparate gesehene sei"), weil eine Interferenzmöglichkeit zwischen den auf direktem Wege und den nach einer Reflexion vom Spiegel in das Auge gelangenden

1) Es sind die Verbindungslinien der Schnittpunkte der mit p bzw. mit p' bezeichneten Striche mit der Bildkante. Die Linie $p'p'$ ist gleichzeitig die Spur der *Polarisationsebene* der Komponente, die sich im $\lambda/4$-Plättchen schneller fortpflanzt, d. h. sie ist mit der Ebene der optischen Achsen parallel. Der Winkel Θ ist ihr Azimut zur Hauptschnittsebene des Nicols; er ist somit negatives Komplement des früher eingeführten „Azimuts des Plättchens".

2) P. Selényi, M. akad. math. és termtt. értesitöje, 29. 4. 1911. S. 601—641.; Ann. d. Phys. 35. S. 444—60. 1911.

Strahlen besteht.[1]) Nun betrifft offenbar diese ganz richtige Bemerkung über eine Interferenzmöglichkeit einigermaßen auch die diesbezüglichen Beobachtungen nach der Methode von Drude und Nernst. Aus diesem Grunde wurden auch nach dieser Methode einige Versuche angestellt, um über die Frage ins klare zu kommen.

Bei allen Versuchen wurde der keilförmige Raum zwischen der Detektorschicht und dem Spiegel mit Benzol ausgefüllt. Die dabei im Grünen und im Blauen erscheinenden Interferenzlinien waren bedeutend schwächer und verwaschener als die an der fluoreszierenden Schicht beobachteten. Deswegen wurde in der Folge nur mit natürlichem Lichte experimentiert. Im übrigen zeigten die Interferenzlinien die nämlichen Eigenschaften wie diejenigen an der fluoreszierenden Schicht. Insbesondere blieben sie fast unbeweglich, wenn man das Auge vor dem Spiegel senkrecht zur Keilkante bewegte, eine geringe Verschiebung ausgenommen, die sich durch die Änderung des Brechungswinkels an der vorderen Glasoberfläche erklären ließ. Daher glaubte ich schließen zu können, daß es sich hier tatsächlich um Knotenlinien der stehenden Wellen gehandelt hat, weil eine von dem reflektierten zerstreuten Lichte abhängende Interferenzerscheinung allerdings von der Beobachtungsrichtung abhängig sein müßte.

Durch eine nachträglich auf Grund der Rayleighschen Theorie durchgeführte theoretische Untersuchung gelang es mir, diese ersten Beobachtungen mit der Bemerkung von Selényi in Einklang zu bringen. Hier möchte ich vorläufig nur die Resultate dieser theoretischen Untersuchung mitteilen, weil die Vorbereitungen zu einer umfangreichen experimentellen Prüfung derselben jetzt im Gange sind.

a) Die aus einem ultramikroskopischen Teilchen A unter dem Einflusse des einfallenden und des reflektierten Lichtes in einer gegebenen Richtung ausgesandten sekundären Strahlen verstärken sich zum Maximum, wenn A in einer der Bauchebenen $x = (2n + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$ liegt, weil dann zwischen beiden sekundären Strahlen ein Phasenunterschied $\Delta = 2(n + 1)\pi$ be-

1) P. Selényi, Értesitö, a. a. O. S. 608 und 624.

steht. Diese Strahlen ergeben ein Minimum, wenn A in einer der Knotenebenen $x = 2n\frac{\lambda}{4}$ liegt, weil dann der genannte Phasenunterschied den Wert $\Delta = (2n+1)\pi$ hat. Dies bildet die Grundlage der Methode.

b) Die von einem Teilchen A auf diese Weise ausgesandten Strahlen ergeben mit den aus einem Teilchen B ausgesandten und sich nach der Reflexion vom Spiegel durch die unmittelbare Umgebung von A in derselben Richtung fortpflanzenden Strahlen eine recht komplizierte Interferenzerscheinung, die als eine Interferenz an einer geraden Linie entlang behandelt werden kann. Für den Fall beispielsweise, daß A in einem Bauche liege und das einfallende Licht unpolarisiert sei, ergab sich unter der Annahme der vollkommenen Spiegelung folgende Formel für die in einer Richtung ψ resultierende Intensität:

$$(15) \qquad I = 4a^2(1 + \cos^2\sigma - 2\cos\sigma \cdot \cos\Theta)\cdot(1 + \cos^2\psi).$$

Hierin ist a die Amplitude der sekundären Strahlung, ψ der Winkel zwischen dem Einfallslote und der Beobachtungsrichtung, während σ und Θ folgende Ausdrücke bedeuten:

$$\sigma = (2n+1)\cdot\pi\cdot\sin\alpha\cdot\operatorname{tg}\psi, \quad \Theta = (2n+1)\pi\cdot\frac{\cos\alpha}{\cos(\psi-\alpha)}.$$

Der Winkel α ist der kleine Winkel zwischen dem Spiegel und der Detektorplatte. Daraus ist gleichzeitig ersichtlich, daß das Ergebnis der Interferenz nicht nur von der Beobachtungsrichtung, sondern auch von der Ordnungszahl n des betreffenden Bauches abhängig ist. Die Berechnung für $\sin\alpha = \frac{0{,}02}{76}$ beispielsweise ergibt, daß für $n = 50$ das erste Intensitätsminimum bereits bei $\psi = 8°$, während es für $n = 10$ erst bei $\psi = 17{,}5°$ und für $n = 2$ erst bei $\psi = 33{,}5°$ eintreten dürfte. Für $n = 10$ dürfte das Spiegelbild eines Knotens durch den vorangehenden Bauch (desgleichen das Spiegelbild eines Bauches durch den vorangehenden Knoten) erst bei sehr schiefen Beobachtungsrichtungen ($\psi > 85°$) überdeckt werden. Beides stimmt dann mit den Ergebnissen dieser ersten Beobachtung überein, weil dabei ψ wegen der geringen Deutlichkeit der Linien 10° kaum übertraf und das grünblaue Spektralgebiet dicht neben der Kante des keilförmigen Raumes einfiel.

5. Die Versuche über die helikoidale stehende Welle führten wegen der dabei aufgetretenen experimentellen Schwierigkeiten vorläufig zu keinem sicheren Ergebnisse. Da der Plättchenabschnitt rr nur einen Teil des Spiegels bedeckte, so sollten an der fluoreszierenden Schicht ringsherum um rr die Knotenlinien bestehen bleiben, sie sollten aber oberhalb rr verschwinden. Um aber eine Verbiegung der Detektorplatte an der ihr näherliegenden Kante des Plättchens rr zu vermeiden, so mußte der Detektorplatte ein größerer Abstand vom Spiegel gegeben werden (0,02 und 0,06 mm). Nun dadurch wurden die Interferenzlinien bedeutend undeutlicher, weil in größerem Abstande die Inkohärenz der in demselben Punkte wirkenden Strahlen noch mehr zum Ausdruck gelangte. Bei allen Versuchen wurde der keilförmige Raum mit Benzol ausgefüllt, welches auch in dem Raum zwischen dem Spiegel und dem Plättchen leicht eindrang. Die Beobachtung war auch durch die Schattenwirkungen der Fehler des Plättchens rr erschwert, die sich zu den Schattenwirkungen der Inhomogenitätsstellen in der fluoreszierenden Schicht noch hinzugesellten.

Jedem eigentlichen Versuche ging ein Vorversuch im linear polarisierten Lichte voran; erst nach der Nachprüfung der dabei erscheinenden dunklen Linien wurde das $\lambda/4$-Plättchen p im Azimute $\pm 45^0$ eingeschoben. Während im linear polarisierten Lichte alle Interferenzlinien das Plättchen rr ungestört durchquerten, wurde im elliptisch bzw. zirkular polarisierten folgendes beobachtet. Im Grünen und im Blauen gab es Stellen, wo gewisse Linien den oberhalb des Plättchens rr liegenden Teil der fluoreszierenden Schicht durchquerten; an anderen Stellen aber erschienen die Linien durch die Längskanten des Plättchens rr wie abgeschnitten. Im Indigoblauen und im Violetten, wo nach dem Gesagten die Polarisation zirkular oder beinahe zirkular war, waren oberhalb des Plättchens rr zwar keine Interferenzlinien zu sehen; aber in diesem Gebiete waren die Linien auch an den außerhalb des Plättchens rr liegenden Teilen der Schicht noch kaum sichtbar. Es half auch nicht, wenn man dieses Gebiet des Spektrums knapp um die näherliegende Kante des Plättchens rr einfallen ließ, weil der Abstand der fluoreszierenden Schicht auch hier nicht unter 0,02 mm gebracht werden konnte, somit die Ord-

nungszahl der in Betracht kommenden Knoten $n > 10$ war. Wie aber bei der Untersuchung der rotierenden Welle gesagt wurde, ist die Erkennung der Knotenlinien in diesen Spektralfarben an sich schwieriger als in der hellblauen. Es wurde doch öfters beobachtet, daß sich die an den Längskanten abgeschnittenen Linien in Bewegung gerieten, wenn man auf die Glasplatte Druck ausübte, insoweit als die Dicke des Plättchens rr eine Verbiegung der Glasplatte gestattete. An denjenigen Linien, welche die Detektorschicht oberhalb rr durchquerten, konnte etwas Ähnliches nie beobachtet werden. — Eine Verdoppelung der Interferenzlinien in den Spektralgebieten, wo $\gamma \gtrless 1$ war, konnte desto weniger beobachtet werden.

Auch die mit der Methode von Wiener darüber angestellten Versuche verliefen ergebnislos.

6. Das experimentell festgestellte sichere Ergebnis ist das Bestehen der Knoten- und der Bäuchelinien der ersten Art der stehenden Wellen, die beim senkrechten und beinahe senkrechten Einfall des zirkular und des elliptisch polarisierten Lichtes entstehen. Es wurde gleichfalls festgestellt, daß dieselben mit denjenigen koinzidieren, die unter gleichen Bedingungen von dem linear polarisierten Lichte gebildet werden. Die Versuche konnten gleichzeitig keine Abweichungen zwischen den Intensitätsverhältnissen an denjenigen Stellen, wo die stehenden Wellen des zirkular und elliptisch polarisierten Lichtes zur Wirkung kamen, und an denjenigen Stellen zeigen, wo die stehenden linear polarisierten Wellen wirkten. Dadurch bekommt nachträglich auch die Grundannahme, daß die Lichtwirkungen des elektrischen Vektors von der Lage des magnetischen unabhängig sind, eine direkte Rechtfertigung.

Vel. Kikinda, am 23. März 1927.

(Eingegangen 30. April 1927.)

3. *Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen;* von *Fritz Kirchner*

(2. Mitteilung)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[1]) über die Auswertung von Wilsonschen Nebelkammeraufnahmen berichtet, die zum Ziele hatten die Bestimmung der azimutalen Richtungsverteilung der von sehr harten, polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Comptonschen Streuelektronen. Dabei hatte sich ergeben, daß diese Richtungsverteilung in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor ein Maximum aufweist, das vom klassischen Standpunkt unverständlich erscheint, das aber zwanglos gedeutet werden kann, wenn für

1) Ann. d. Phys. 81. S. 1113. 1926. — In der zitierten 1. Mitteilung ist auf S. 1125 ein Versehen unterlaufen, welches hier richtiggestellt sei, wennschon es ohne Einfluß auf die Deutung der experimentellen Resultate bleibt: Das Integral, das von $-\pi/_2$ bis $+\pi/_2$ nach $d\varphi$ zu bilden ist, lautet

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} J_0 (1 - \cos^2\vartheta \cos^2\varphi) \cos\varphi \, d\vartheta \, d\varphi .$$

Der Wert dieses Integrals ist prop. $(1 + 2\sin^2\vartheta)$; daher wird die Größe $\int_{\Theta=0}^{\Theta=\theta} n_\theta \, d\Theta$, die in Figg. 7 und 8 als Ordinate eingetragen ist, prop. $(2\,\Theta + \frac{1}{2}\sin 2\,\Theta)$ statt $(\frac{3}{2}\,\Theta + \frac{1}{4}\sin 2\,\Theta)$. Der Einfluß dieser Änderung auf die ausgezogene Kurve in Figg. 7 und 8 besteht in einer sehr schwachen Hebung des mittleren Teiles der Kurve derart, daß die vorher oberhalb der theoretischen Kurve liegenden Meßpunkte nun ziemlich genau *auf* der neuen Kurve liegen. Die Änderung liegt aber durchaus innerhalb des mittleren Fehlerbereichs, so daß der besseren Übereinstimmung mit der neuen Kurve kein Gewicht beizulegen ist. (Die Fig. 10 dürfte immerhin die wirkliche Verteilung wenigstens annähernd wiedergeben, da die nach dem eben Gesagten stärkere Bevorzugung der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor sicher zum Teil kompensiert wird durch den Intensitätsfaktor $(\nu/\nu_0)^3$, d. h. durch die Konzentration der Streustrahlungsintensität nach der Primärstrahlrichtung hin.)

den elementaren Comptonschen Streuprozeß der Impulserhaltungssatz als gültig angenommen werden darf. Dieser Satz, der ja bekanntlich der elementaren Theorie des Comptoneffekts als Ausgangspunkt diente, wird nun in der Tat von der neuen Quantenmechanik nicht nur in der Heisenbergschen Fassung[1]), sondern, wie inzwischen W. Gordon[2]) gezeigt hat, auch in der Fassung von Schrödinger als gültig bewiesen. Die Streuelektronenversuche sind demnach mit den Folgerungen der Quantenmechanik in bestem Einklang.

Zu der Untersuchung einer etwaigen Abhängigkeit der für die Streuelektronen gefundenen Richtungsverteilung von der Ordnungszahl des Atoms, aus dem das Streuelektron stammt, oder von der Wellenlänge der Primärstrahlung ist die Zahl der zur Statistik verwendeten Einzelmessungen an Streuelektronen nicht groß genug; eine Abhängigkeit von der Ordnungszahl dürfte auch kaum zu erwarten sein, da am Comptoneffekt offenbar doch bei allen Atomen jeweils nur *die* Elektronen teilnehmen, die hinreichend locker gebunden sind, so nämlich, daß sie gegenüber der $h\nu$-Energie der Primärstrahlung als frei angesehen werden können. In bezug auf die Abhängigkeit von der Wellenlänge ist freilich, wenn das Intensitätsgesetz der Streustrahlung

$$I_{\text{Qu.theor.}} = I_{\text{Klass.}} \cdot \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^3$$

richtig ist, zu erwarten, daß wegen der mit abnehmender Wellenlänge zunehmenden Konzentration der Streustrahlung nach der Primärstrahlrichtung hin ein kleiner Einfluß auf die *Form* der Verteilungskurve besteht, und zwar derart, daß mit abnehmender Wellenlänge die Krümmung der Verteilungskurve (Figg. 7 und 8 der zitierten Arbeit) schwächer, d. h. das Maximum in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor weniger ausgesprochen werden wird.

Von größerem Interesse sind nun diese Beziehungen zur Wellenlänge und zum Atom bei der photoelektrischen Richtungsverteilung, deren Untersuchung Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Denn beim Photoeffekt, d. h. beim Absorptionsprozeß der Röntgenstrahlen, hat man es in der weit

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 111. S. 405. 1926.
2) W. Gordon, Ztschr. f. Phys. 40. S. 117. 1926.

überwiegenden Zahl der Einzelprozesse gerade mit der Auslösung der am stärksten gebundenen Elektronen zu tun; aus der Größe des „Absorptionssprunges" an der K-Absorptionsgrenze kann man entnehmen, daß bei Elementen mit kleineren Ordnungszahlen ($z > \sim 20$) rund 90 Proz. aller photoelektrisch ausgelösten Elektronen aus dem K-Niveau stammen.

An experimentellem Material zu unserer Frage liegen bisher vor eine qualitative Beobachtung von C. T. R. Wilson[1]) an partiell polarisierter Bremsstrahlung und eine Untersuchung von F. W. Bubb[2]) an fast linear polarisierten (gestreuten) Strahlen, beide über den Photoeffekt in Luft. Wilson beobachtete, daß die Anfangsrichtungen der Photoelektronen in

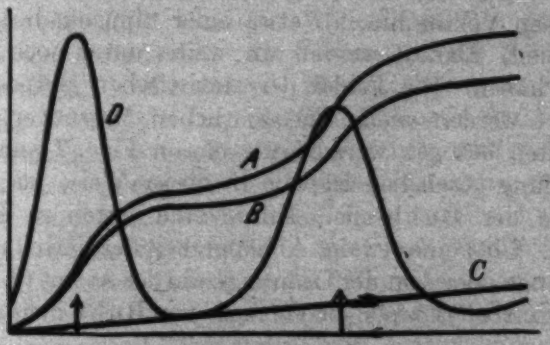


Fig. 1. Richtungsverteilung der Photoelektronen in Luft nach F. W. Bubb

größerer Zahl parallel zu der Bewegungsrichtung der Kathodenstrahlen in der zum Betrieb dienenden Röntgenröhre verliefen, d. h. also parallel zum elektrischen Vektor der partiell polarisierten Bremsstrahlung, als senkrecht dazu. Auch an gestreuten Strahlen hat C. T. R. Wilson ähnliche qualitative Beobachtungen gemacht. F. W. Bubb hat zuerst planmäßige Richtungsmessungen in bezug auf den elektrischen Vektor an einer größeren Anzahl von Photoelektronen (156) durchgeführt. Das Resultat der Messungen ist in der Fig. 1 dargestellt, die der Bubbschen Arbeit entnommen ist. Die Darstellungsweise ist die gleiche, wie die in Figg. 5 und 6 meiner 1. Mitteilung verwendete; jeder Punkt der Kurve A gibt durch seine Ordi-

1) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**. S. 11. 1923.
2) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**. S. 137. 1924.

nate an, wieviel Anfangsrichtungen in den Winkelbereich zwischen die feste Richtung O und den durch die Abszisse gegebenen Winkel hineinfallen. Die Gerade C gibt den depolarisierten Anteil der Strahlung an, die Kurve D ist die erste Ableitung der auf lineare Polarisation reduzierten Kurve B, sie gibt also direkt die Häufigkeit der Emission in einer bestimmten Richtung an. Die Stärke der Häufung in der Richtung des elektrischen Vektors ist in den beiden um 180° verschiedenen Richtungen verschieden, was offenbar auf die Fehler der statistischen Methode zurückzuführen ist, da kein Grund zu einer Bevorzugung der einen Richtung vor der gerade entgegengesetzten vorliegt; die Verteilungskurve hat aber immerhin auch bei dem weniger steilen Maximum noch einen steileren Anstieg zum elektrischen Vektor hin, als etwa einer Sinusquadratverteilung entspräche.[1]) Darauf werden wir weiter unten noch näher einzugehen haben. Die Fehler der statistischen Methode können verringert werden, wenn die sämtlichen Messungen auf einen Quadranten bezogen werden, wie das in Figg. 7 und 8 meiner 1. Mitteilung geschehen ist; die in dieser Weise ausgewerteten Resultate der Bubbschen Kurve sind unten in Fig. 5 eingetragen. Über eine etwaige Abhängigkeit der Verteilung von der Wellenlänge oder von der Ordnungszahl des Atoms (d. h. von der Ablösungsarbeit) können die Versuche von Bubb nichts aussagen.

---

1) *Zusatz bei der Korrektur:* In einer kürzlich erschienenen Arbeit (Journ. de Phys. 8, S. 93, 1927) geben zwar P. Auger und F. Perrin an, die Bubbsche Richtungsverteilung sei in „sehr befriedigender Übereinstimmung" mit einer Sinusquadratverteilung; dies ist aber nicht zutreffend, wie ein Blick auf die der Bubbschen Originalarbeit entnommene Fig. 1 (auf voriger Seite) lehrt. Denn die Verteilungskurve (*D*) zeigt schon in ihrem weniger steilen Maximum, wie im Text bemerkt, einen steileren Anstieg, als einem Sinusquadrat entspräche; nimmt man noch das linke, wesentlich steilere Maximum hinzu, dann erhält man eine (gemittelte) Kurve, zu deren Darstellung man *mindestens* die dritte Potenz des Sinus brauchen würde (vergl. auch die Fig. 3 in Phys. Ztschr. 27, S. 800, 1986, wo außer den eigenen früheren Messungen auch die Messungen von Bubb eingetragen sind). — In derselben Arbeit ist eine Kritik meiner ersten, in der Phys. Ztschr. erschienenen Mitteilung über den vorliegenden Gegenstand enthalten; diese Kritik ist aber gegenstandslos, da sie auf der falschen Annahme beruht, daß meine stereoskopischen Aufnahmen senkrecht zur Strahlrichtung gemacht seien, während in der fraglichen Mitteilung ausdrücklich angegeben war, daß sie bei allen diesen Versuchen *in* der Strahlrichtung gemacht wurden.

Zu den zu beschreibenden Versuchen wurde dieselbe Anordnung benutzt, wie sie auf S. 1115ff. der 1. Mitteilung angegeben wurde: ein von der mit pulsierender Gleichspannung betriebenen Glühkathodenröntgenröhre (Wolframantikathode) kommendes Strahlenbündel wird unter 90° gestreut und tritt nahezu linear polarisiert in die Wilsonkammer ein. Die Aufnahmen werden stereoskopisch in der Strahlrichtung gemacht, wobei zur Beleuchtung ein durch Kondensatorentladung explodierter Wolframdraht dient.

Die Spannung an der Röntgenröhre wurde bei den zu beschreibenden Versuchen zwischen 30 und 50 Kilovolt gehalten; eine Homogenisierung der Strahlung durch Filter war nicht nötig, da die Länge der Photoelektronenspuren selbst ausreichenden Aufschluß über die Wellenlänge der jeweils absorbierten Strahlung liefert. Als Füllgase für die Nebelkammer wurden benutzt: Kohlendioxyd, Stickstoff und Argon. Eine Füllung mit Wasserstoff kam nicht in Frage, da die Absorption des Wasserstoffgases von Atmosphärendruck noch viel geringer ist als die Absorption des bei Zimmertemperatur gesättigten Wasserdampfes; man würde also doch wieder nur Photoelektronen aus dem Sauerstoffatom des Wasserdampfes erhalten. An Atomen höherer Ordnungszahl (Krypton, Xenon[1]) wurde eine größere Anzahl von Aufnahmen gemacht, in der Weise, daß die Kammer mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt und dann wenige (2—6) ccm des kostbaren Edelgases hinzugefügt wurden. Die Absorption durch den Edelgaszusatz ist dann wegen des Anwachsens der Absorption mit der 4. Potenz der Ordnungszahl schon wesentlich größer als diejenige durch den Wasserdampf; es zeigte sich aber, daß die Absolutausbeute doch noch sehr klein blieb. Außerdem werden die Verhältnisse bei höheren Ordnungszahlen dadurch kompliziert, daß die von „inneren Absorptionsprozessen" herrührenden Photoelektronen, die sich noch beim Argon nur durch deutliche Verdickungen des Anfangs der zu messenden Elektronenspuren bemerkbar machen, hier entsprechend der größeren *K*-Energie schon beträchtliche, jedenfalls mit derjenigen der Primärelektronen vergleichbare Spurlänge aufweisen. Die Emission dieser Art von

1) Für die Überlassung dieses Edelgases, ebenso wie des Argongases, sind wir der Firma Linde, Höllriegelskreuth, zu bestem Dank verpflichtet.

Photoelektronen hat aber offenbar nicht *mehr* Zusammenhang mit der polarisierten Primärstrahlung wie die Fluoreszenzstrahlung: sie ist, ebenso wie diese, räumlich gleichmäßig verteilt. Wegen der Unsicherheit, die in der Trennung dieser sekundären Photoelektronen von den auszumessenden primären bei Verwendung von nicht homogener Röntgenstrahlung liegt, habe ich auf die Auswertung dieser Aufnahmen vorläufig verzichtet. Zur Verwendung von annähernd homogenen Strahlen wären größere Mengen des schweren Gases nötig; bei den schweren Edelgasen stößt dies aber begreiflicherweise auf Schwierigkeiten. Versuche mit Jodmethyl, das bei Zimmertemperatur einen ausreichend hohen Dampfdruck hat, um starke Absorption zu liefern, schlugen völlig fehl; der Grund dafür wurde schließlich darin erkannt, daß die zur photographischen Aufnahme notwendige helle Beleuchtung photochemisch auf den Dampf einwirkt, derart, daß zahlreiche Kondensationskerne entstehen und infolgedessen — sobald einmal beleuchtet worden ist — ein dichter, undurchdringlicher Nebel die ganze Kammer erfüllt. (Schon ganz geringe Spuren von Jodmethyldampf erzeugen diesen dichten Nebel; er trat nach Monaten noch in derselben charakteristischen Weise — nach heller Beleuchtung — auf, nachdem die Kammer mehrmals ganz auseinandergenommen, gereinigt und tagelang gelüftet worden war!)

Zur Prüfung einer etwaigen Abhängigkeit der Richtungsverteilung von der Ablösungsarbeit sind demnach nur die Aufnahmen mit Stickstoff, Kohlensäure und Argon als Füllgase verwendbar; zwischen Stickstoff mit $Z_N = 7$ und Kohlensäure mit $Z_O = 8$ und $Z_C = 6$ ist kaum ein Unterschied zu erwarten. Wir werden die Messungen am Argon mit denjenigen an der Kohlensäure vergleichen, weil die letztere zuverlässiger frei von Verunreinigungen höheren Atomgewichts war als der Stickstoff.[1]) Die in Frage kommenden K-Ablösungsenergien sind für C $\approx$ 300 Volt, für O $\approx$ 500 Volt und für A $\approx$ 3200 Volt.

Auswertungsergebnisse

Bezüglich der Abhängigkeit der Richtungsverteilung von

1) Der geringe Argongehalt der Luft bewirkt wegen der Zunahme der Absorption mit Z^4, daß von den in Luft erhaltenen Photoelektronenspuren etwa 1/2 Proz. aus Argonatomen stammen.

der Wellenlänge der Strahlung hatten früher schon orientierende Versuche[1]) gezeigt, daß jedenfalls kein grober Unterschied in Bezug auf die Stärke der Konzentration besteht. Um die Verteilungskurven für zwei verschiedene Wellenlängengebiete zu vergleichen, wurde folgendermaßen verfahren. Bei der Ausmessung wurden die Photoelektronen nach ihrer Spurlänge in

Fig. 2. Azimutale Richtungsverteilung der Photoelektronen in CO_2

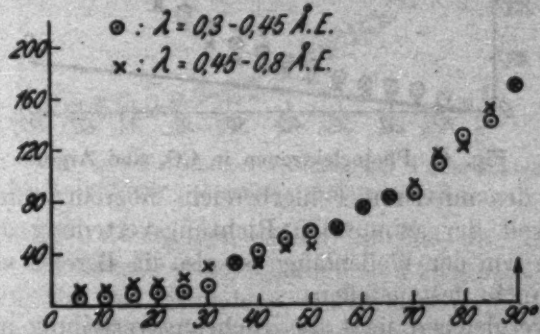


Fig. 3. Azimutale Richtungsverteilung der Photoelektronen in Argon

zwei Gruppen geteilt: solche, die länger als 15 mm, und solche, die kürzer als 15 mm waren. Die den beiden Gruppen entsprechenden Wellenlängen lagen demnach einerseits etwa zwischen $\lambda = 0{,}3$ Å.-E. und $\lambda = 0{,}4$ Å.-E. in CO_2 (bzw. zwischen 0,3 und 0,45 Å.-E. in Argon) und andererseits etwa zwischen 0,4 und 0,8 Å.-E. in CO_2 (bzw. 0,45 und 0,8 Å.-E. in Argon). Das Resultat der Auswertung ist in den Figg. 2 und 3 gegeben. Die Darstellung ist dieselbe wie in der I. Mitteilung; z. B. bedeutet der Kreis über der Abszisse 55 in Fig. 2, daß 60 Photo-

1) F. Kirchner, Phys. Ztschr. 27. S. 385. 1926.

elektronenspuren, erzeugt durch Wellenlängen zwischen 0,3 und 0,4 Å.-E., innerhalb eines Winkelbereichs von 0—55° liegen (von der Richtung an gerechnet, die senkrecht zum elektrischen Vektor der Röntgenstrahlen liegt). Für die durch die kleineren Wellenlängen erzeugten Photoelektronen ist die Gesamtzahl der gemessenen Anfangsrichtungen in Figg. 2 und 3 jedesmal durch den Ordinatenwert bei 90° gegeben; die Gesamtzahl der durch die Kreuze dargestellten Photoelektronen, die größeren Wellenlängen entsprechen, ist in Fig. 2: 129; in Fig. 3: 270. Beide sind auf gleichen Maßstab reduziert. Wie die Figuren zeigen, geben die beiden Wellenlängengebiete sowohl in CO_2 wie in Argon Verteilungskurven, die fast im ganzen Verlauf

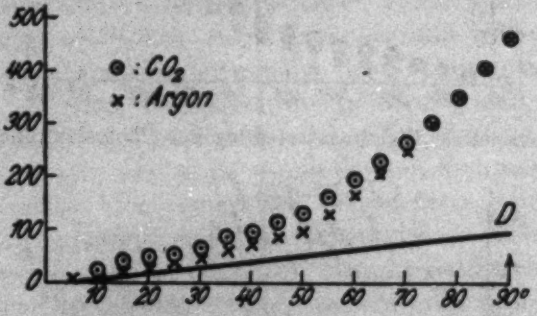


Fig. 4. Photoelektronen in CO_2 und Argon

innerhalb des mittleren Fehlerbereichs übereinstimmen. Eine Abhängigkeit der azimutalen Richtungsverteilung der Photoelektronen von der Wellenlänge ist also im Bereich von 0,3 bis 0,8 Å.-E. nicht festzustellen.

Wir vergleichen jetzt die Richtungsverteilung in Kohlensäure mit der in Argon. Die in Figg. 2 und 3 dargestellten Messungen sind zu diesem Vergleich nicht geeignet, weil aus äußeren Gründen die Form der Verteilungskurve in beiden Figuren durch die weiter unten besprochene Fehlerquelle (4) in verschiedener Weise entstellt sein kann. Zwei wirklich vergleichbare Meßserien in den beiden Gasen, die unter genau den gleichen Auswertungsbedingungen gewonnen wurden, sind in der Fig. 4 dargestellt. Dieser Figur liegen 455 Einzelmessungen in Argongas und 293 Einzelmessungen in Kohlensäure zugrunde. Die Gerade D gibt den depolarisierten Anteil[1]) (20 Proz.). Die Differenzbildung zwischen den ursprüng-

1) Ann. d. Phys. 81. S. 1120. 1926.

lichen Zahlen und dem durch D gegebenen Anteil gibt schließlich die Zahlen, die der vollständigen Depolarisation entsprechen (Fig. 5). In dieselbe Figur sind schließlich noch die auf denselben Maßstab reduzierten Meßresultate von F. W. Bubb in Luft (156 Einzelmessungen) eingetragen; die entsprechenden Zahlen sind durch einfache Mittelwertbildung aus den 4 Quadranten der Kurve B in Fig. 1 entstanden. Die Fig. 5 zeigt, daß die azimutale Richtungsverteilung in dem untersuchten Bereich ($Z = 7$ bis $Z = 18$) völlig unabhängig ist von der Ordnungszahl des Atoms, mit anderen Worten: unabhängig von der Ablösungsarbeit des Elektrons (im Bereich von etwa 300—3000 Volt).

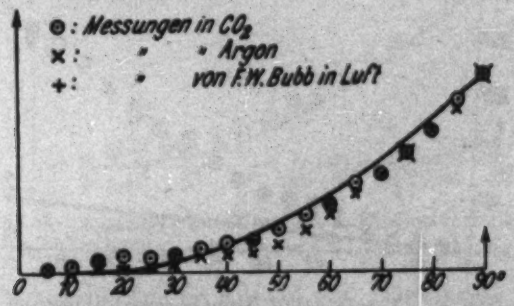


Fig. 5. Azimutale Richtungsverteilung der Photoelektronen bei vollständig polarisierter Röntgenstrahlung

Die bisherigen Messungen hatten das Ziel, die Richtungsverteilung unter verschiedenen Bedingungen zu *vergleichen*; auf Fehlerquellen, die die gefundene Richtungsverteilung hätten fälschen können, sind wir bisher nicht eingegangen, in der Annahme, daß sie bei Vergleichen bedeutungslos sind, wenn die zu vergleichenden Meßresultate unter denselben Auswertungsbedingungen gewonnen sind.

Als Fehlerquellen können wirken:

1. Eine Richtungsänderung der Bewegung des Elektrons, bevor es in seiner anfänglichen Bewegungsrichtung eine merkbare Strecke im Gas zurückgelegt hat. Eine solche Richtungsänderung müßte bei kleinen Anfangsgeschwindigkeiten häufiger sein als bei großen; die Übereinstimmung der Verteilung bei großen und kleinen Wellenlängen in Figg. 2 und 3 scheint darauf hinzuweisen, daß der Einfluß dieser Fehlerquelle nicht wesentlich sein kann.

2. Eine Verwechslung von Anfang und Ende der auszumessenden Spur; die Richtungen des Spurendes sind natürlich nach Zufall im Raume verteilt. Der Einfluß dieser Fehlerquelle läßt sich nur dadurch herunterdrücken, daß zur Ausmessung nur deutlich identifizierte Spuren verwendet werden.

1. und 2. wirken in der Richtung, daß die Häufung der Anfangsrichtungen im elektrischen Vektor schwächer, d. h. die Kurven unserer Figuren abgeflacht, weniger steil gefunden werden, als sie sein sollten.

3. Meßfehler bei der Winkelmessung. Diese dürften meist $\pm 5^0$ nicht überschreiten; im übrigen sind sie in allen Rich-

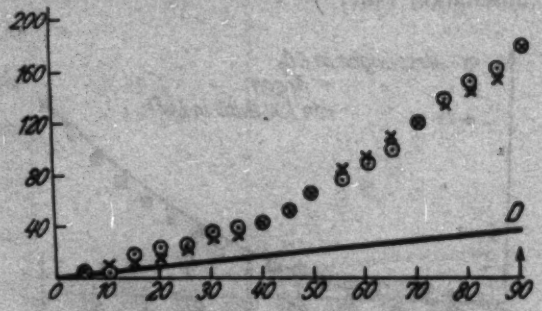


Fig. 6. Tatsächliche Richtungsverteilung der Photoelektronen bei 80 Proz. Polarisation

tungen gleichgroß, heben sich also praktisch beim Endergebnis wieder heraus.

4. Subjektive Auswahl der „zur Ausmessung geeigneten" Spuren. Der Beobachter, der erst einmal eine Reihe von Anfangsrichtungen gemessen hat, stellt bald fest, daß die meisten in eine bestimmte Richtung (eben die Richtung des elektrischen Vektors) weisen. In der Folge benutzt er aber (auch unbewußt) diese Erkenntnis als bequemes Kriterium für die Brauchbarkeit einer Anfangsrichtung, etwa mit folgendem Argument: dieser Teil der Spur geht in die Vorzugsrichtung, also wird das die Anfangsrichtung sein. Die Kenntnis der Vorzugsrichtung führt dazu, bei der Prüfung der Brauchbarkeit der Spuren einen weniger scharfen Maßstab an solche zu legen, deren Anfangsrichtung in die Vorzugsrichtung hineinweist. Diese Fehlerquelle wirkt also im Gegensatz zu 1. und 2. dahin, daß die Häufung zu stark, d. h. unsere Kurve zu steil ge-

messen wird. Sie ist, wie wir gleich sehen werden, bei allen bisherigen Messungen von wesentlichem Einfluß gewesen.

Um diese Fehlerquelle zu eliminieren, bin ich dazu übergegangen, die Lage des elektrischen Vektors in der Wilsonkammer innerhalb einer Versuchsserie zu variieren. Die Richtung des in die Wilsonkammer tretenden polarisierten Strahls blieb konstant; die Polarisationsebene aber wurde dadurch gedreht, daß die Röntgenröhre in der Ebene senkrecht zur Streustrahlrichtung um den Streukörper bewegt wurde. Mit der Lage der Röhre wurde planlos gewechselt; für jede Aufnahme wurde in einer besonderen Liste die Lage der Röhre bzw. des elektri-

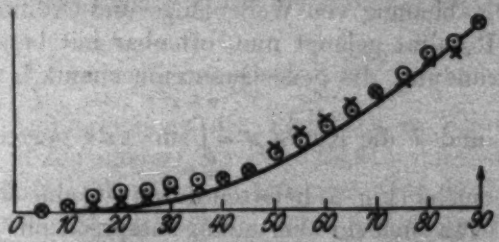


Fig. 7. Tatsächliche azimutale Richtungsverteilung bei vollständig polarisierter Röntgenstrahlung

schen Vektors notiert. Die Anzahl der Spuren auf jeder Platte wurde möglichst klein gehalten. Etwa 120 solche Stereoaufnahmen wurden dann in irgendeiner Reihenfolge (d. h. mit dauernd wechselnder Lage des elektrischen Vektors) ausgemessen; eine Orientierung über eine Vorzugsrichtung war nicht mehr möglich. Die Fig. 6 zeigt das Resultat der Ausmessung durch zwei verschiedene, voneinander unabhängige Beobachter. Die Übereinstimmung der beiden Beobachter ist recht befriedigend. Fig. 7 gibt die Reduktion auf vollständig polarisierte Röntgenstrahlung; der erste Differentialquotient einer durch die Meßpunkte dieser Figur zu ziehenden Kurve würde uns demnach die experimentell gefundene, für alle Versuchsbedingungen gleiche Richtungsverteilung der Photoelektronen in Bezug auf den elektrischen Vektor unmittelbar angeben. Die eigentliche experimentelle Kurve ist in der Figur nicht ausgezogen, weil ihre Lage durch die Meßpunkte genügend weit bestimmt ist; dagegen ist in Fig. 7 sowohl wie in Fig. 5 eine theoretische Kurve eingezeichnet, deren Bedeutung noch zu erläutern ist.

Die gefundene Unabhängigkeit der Richtungsverteilung von Wellenlänge und Ablösungsarbeit ist unvereinbar mit gewissen älteren Versuchen, die Richtungsverteilung von Photoelektronen theoretisch zu deuten. (Wir gehen deshalb auf diese Versuche nicht näher ein.) Sie ist aber im Einklang mit einer Hypothese, die P. Auger und F. Perrin[1]) vorgeschlagen haben; hiernach soll die Wahrscheinlichkeit der Photoemission proportional dem Quadrat der Projektion des elektrischen Vektors auf die „augenblickliche Bewegungsrichtung" des Elektrons im Atom sein. Wie ohne weiteres ersichtlich ist, führt diese Hypothese bei einfachen Zusatzannahmen auf eine Sinusquadratverteilung unabhängig von Wellenlänge und Ordnungszahl. Zu demselben Resultat gelangt nun, offenbar mit besserer theoretischer Begründung, die neue Quantenmechanik.[2]) Ich habe in die Figg. 5 und 7 die Kurve $y = \int_{x=0}^{x=x} \sin^2 x \, dx$ eingetragen. Die früheren Versuche (Fig. 5) lieferten durchweg eine stärkere Konzentration, etwa einer $\sin^3$-Verteilung entsprechend.[3]) Nach Ausschaltung der Fehlerquelle 4 liegen die experimentellen Punkte fast sämtlich auf der anderen Seite der Sinusquadratkurve (Fig. 7). Die Abweichungen sind zum Teil (besonders im mittleren Teil der Kurve) etwas größer als der mittlere Fehlerbereich; ich glaube aber, daß man aus diesen Abweichungen kaum einen Widerspruch konstruieren kann, sondern daß man eher etwa die Fehlerquellen 1 und 2 dafür verantwortlich machen wird.

In Ergänzung zur 1. Mitteilung sei noch folgendes bemerkt: wir gaben auf S. 1127 die mittlere Länge der von annähernd homogenen Strahlen im expandierten Argon ausgelösten Photoelektronenspuren zu 9—11 mm an. Inzwischen ist eine interessante Untersuchung von Nuttall und Williams[4]) erschienen, in der systematische Reichweitenmessungen in verschiedenen Gasen durchgeführt wurden. Um unsere Werte mit den Resultaten von N. und W. zu vergleichen, reduzieren wir sie zu-

1) P. Auger und F. Perrin, Compt. rend. 180. S. 1742. 1925.
2) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 40. S. 578. 1927; Oppenheimer, Ztschr. f. Phys. 41. S. 291. 1927; G. Beck, Ztschr. f. Phys. 41. S. 443. 1927.
3) Vgl. F. Kirchner, Phys. Ztschr. 27. S. 800. 1926.
4) J. M. Nuttall u. E. J. Williams, Phil. Mag. 2, S. 1109, 1926.

nächst auf 760 mm und 0° C (der Expansionsgrad war in Argon etwa 1,25) und erhalten 6,4—7,8 mm. Die verwendeten Wellenlängen lagen bei 0,563 Å.-E. (K_α-Linie des Ag) und bei 0,558 (K_β-Linie); nimmt man als Mittel $\lambda = 0{,}560$, so erhält man als Anfangsenergie der aus dem K-Niveau des Argon ausgelösten Photoelektronen in Kilovolt:

$$\frac{12{,}34}{0{,}560} - \frac{12{,}34}{\lambda_K} \approx 19{,}0\,.$$

Bei Gültigkeit des Whiddingtonschen Gesetzes, das sich bei den Reichweitenmessungen von C. T. R. Wilson in Luft bewährt hat, errechnet sich dann für die Konstante der Gleichung:

$$V_{\mathrm{KV}} = \mathrm{const} \cdot \sqrt{R}$$

(V ist die Anfangsenergie des Elektrons in Kilovolt, R die Reichweite in Zentimeter) der Wert 22,6, wenn man als Reichweite den Mittelwert 0,71 cm einsetzt. Zur Berechnung der Anfangsenergie von Elektronen, die in Argon von 760 mm und 0° C eine mittlere Reichweite von R cm besitzen, kann demnach die Gleichung dienen:

$$V_{\mathrm{KV}} = 22{,}6 \cdot \sqrt{R}\,.$$

Der Wert der Konstanten weicht nur wenig ab von dem Wert, den Nuttall und Williams mit kristallreflektierten Strahlen in Argon erhielten; aus ihrem $V^2/R \cdot 10^{-6} = 614$ erhalten wir für unsere Konstante: 24,8. In Anbetracht der immerhin doch ziemlich beträchtlichen Schwankungen der Reichweite (Nuttal und Williams geben für homogene Strahlung etwa 30 Proz. an!) ist die Übereinstimmung der Konstanten durchaus befriedigend. Wenn die Reichweite in erster Näherung umgekehrt proportional der Elektronenzahl pro Molekül gesetzt werden darf, dann gibt unsere Messung auch eine befriedigende Bestätigung der Wilsonschen Reichweitenmessungen (für Luft errechnet sich const. = 20,3 gegenüber dem Wilsonschen Wert 21,0). Ein Hinweis darauf schien uns nicht überflüssig zu sein in Anbetracht dessen, daß neuerdings auf Grund von Reichweitenmessungen an β-Strahlen[1]) Zweifel an der Richtigkeit der Wilsonschen Messungen geäußert worden sind.

---

1) L. Meitner, Naturw. Dez. 1926.

Zusammenfassung

Es wird die azimutale Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen systematisch untersucht; sie erweist sich als unabhängig von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung im Bereich von 0,8 bis 0,8 Å.-E. und von der Ablösungsarbeit des Photoelektrons im Bereich von etwa 300—3000 Volt.

Die gefundene Richtungsverteilung entspricht annähernd einer Sinusquadratverteilung; die Hypothese von Auger und Perrin und die neuerdings von Wentzel u. a. aus der Wellenmechanik gezogenen theoretischen Folgerungen sind demnach in Einklang mit der Erfahrung.

Für das Reichweitengesetz $V_{KV} = \text{const} \cdot \sqrt{R}$, wo V_{KV} die Anfangsenergie des Elektrons in Kilovolt bedeutet, wird in Argon als Wert der Konstanten 22,6 bei 760 mm und 0° C gefunden.

Bei der Ausmessung der Platten haben mich die Herren Broili, Ortiz, Schön und Straub in dankenswerter Weise unterstützt. Zur Durchführung der Untersuchung standen mir außer der von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft dem Institut überlassenen Hochspannungsanlage noch aus Mitteln des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik beschaffte Apparate zur Verfügung, wofür ich meinen besten Dank ausspreche.

München, Physikal. Inst. der Univ., April 1927.

(Eingegangen 30. April 1927)

4. *Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalles;* *von R. Seeliger und M. Reger*

1. Literaturübersicht

Mit der Stromdichte an der Kathode der Glimmentladung bei normalem Kathodenfall haben sich seit der Entdeckung ihrer (von der Stromstärke unabhängigen) Konstanz durch Hehl im Jahre 1901 eine Reihe von Arbeiten beschäftigt; denn es ist nicht daran zu zweifeln, daß hier der Schlüssel zu suchen ist für das Verständnis der kathodischen Entladungsvorgänge überhaupt und insbesondere für das Phänomen des normalen Kathodenfalls, dessen theoretische Erklärung bekanntlich noch immer nicht gelungen ist. Was man zurzeit von dieser sogenannten „normalen Stromdichte" j_n weiß, hat kürzlich R. Holm zusammenfassend dargestellt[1]), auf dessen Ausführungen bzw. der Literaturangaben hingewiesen sei. Wir wollen in dieser Untersuchung einen weiteren Beitrag zur Kenntnis von j_n geben. Unser Ziel war dabei, die Absolutwerte von j_n in verschiedenen Gasen und an verschiedenen Kathodenmaterialien sowie ihre Abhängigkeit vom Gasdruck möglichst genau zu bestimmen. Die Absolutwerte sind von Interesse in Hinblick auf eine Regel, die der eine von uns aufgestellt und durch Messungen von Skinner an Plattenkathoden, durch eigene Messungen an Kugeln und neuerdings durch Messungen von Güntherschulze an Zylindern recht gut bestätigt gefunden hatte. Der Zusammenhang mit dem Druck ist von großer Bedeutung für die Prüfung der Holmschen Ähnlichkeitsgesetze. Die genannte Regel besagt, daß an verschiedenen Kathoden in demselben Gas j_n um so

1) R. Holm, Phys. Ztschr. 25. S. 497. 1924; 26. S. 412. 1925. Inzwischen ist auch eine Bearbeitung der Literatur von R. Bär im Handbch. d. Phys. Bd. 14 erschienen, in der man auf S. 209ff. alles Wünschenswerte findet.

kleiner ist, je größer der normale Kathodenfall ist und daß an derselben Kathode in verschiedenen Gasen j_n um so größer ist, je größer der normale Kathodenfall ist. Die Ähnlichkeitsgesetze führen zu der Folgerung, daß an ebenen Kathoden j_n proportional dem Quadrat des Druckes und an Zylinderkathoden von genügend kleinem Durchmesser j_n proportional der ersten Potenz des Druckes ist.

Sieht man sich die von verschiedenen Seiten bisher durchgeführten Messungen der normalen Stromdichte genauer an, so findet man eine außerordentlich schlechte Übereinstimmung, insbesondere der Absolutwerte. Zum Teil läßt sich dies zwanglos erklären dadurch, daß in einem Teil der einschlägigen Arbeiten die Temperatursteigerung der Kathode durch die Entladung nicht berücksichtigt worden ist bzw. absichtlich im stationären thermischen Endzustand die Messungen vorgenommen worden sind, während in anderen Arbeiten mit gekühlten Kathoden gearbeitet wurde. In der Erkenntnis dieser Fehlerquelle und in der zuerst von Güntherschulze nachdrücklich erhobenen Forderung, nur mit sorgfältig gekühlten Kathoden zu arbeiten, liegt sicher ein großer Fortschritt. Es gelten die von Güntherschulze durchgeführten Messungen deshalb wohl als die bisher zuverlässigsten. Andererseits aber ist die von Güntherschulze[1]) benutzte Versuchsanordnung und Meßmethode doch kaum geeignet zur Erzielung exakter Ergebnisse. Wieweit in dem benutzten Entladungsgefäß mit Gummistopfen, Paraffin, Hahnfett, Glimmer, Siegellack und Quecksilberdichtung überhaupt noch von sauberen Bedingungen die Rede sein kann und genügende Reinheit des Gases gewährleistet ist, ist jedenfalls recht zweifelhaft. Ferner wurden die Kathoden zum Teil elektrolytisch mit Metallüberzügen versehen und nicht besonders getrocknet, so daß sie — übrigens auch nach einer Angabe von Güntherschulze selbst — sicher noch mit einer Wasserhaut überzogen waren. Die gesuchte normale Stromdichte wurde aus der Stromstärke „bei eben vollständiger Bedeckung der Kathode" ermittelt. Gegen diese Methode lassen sich nach unseren Erfahrungen eine Reihe schwerwiegender Einwände erheben. Zunächst ist hier zu bemerken, daß es kaum möglich ist, mit einiger Genauigkeit anzugeben, wann die Bedeckung der Kathode gerade vollständig geworden

1) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. 20. S. 1. 1923.

ist und daß man in den meisten Fällen bei etwas übernormalem Kathodenfall arbeitet. Ferner ist zu bedenken, daß die Stromdichte nur in den mittleren Teilen der Bedeckung wirklich räumlich konstant ist und in den Randzonen kleinere Werte hat. Wenn man diese Randstörungen nicht eliminiert, erhält man nur einen undefinierten Mittelwert über die verschiedenen einander nicht gleichwertigen Teile der Bedeckung. Endlich ist darauf hinzuweisen, daß die normale unvollständige Bedeckung bei Annäherung an die die Kathode notwendigerweise

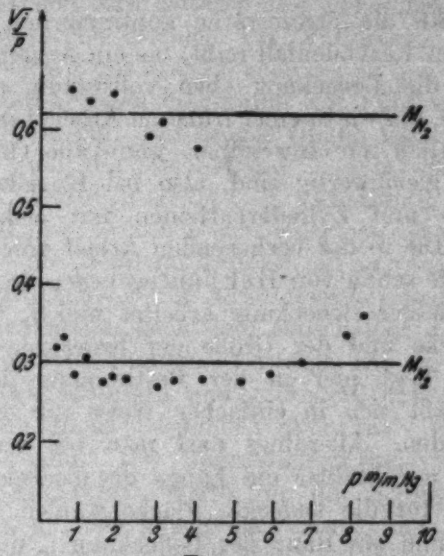


Fig. 1

begrenzenden Isolierstoffe das Bestreben zeigt, sich auseinanderzuziehen und die ganze metallische Oberfläche der Kathode zu bedecken und zwar ohne Änderung der Stromstärke, d. h. also unter Verkleinerung der mittleren Stromdichte. Eine Abschätzung aller dieser Fehlerquellen dürfte nicht möglich sein und man wird deshalb ohne ihre Elimination wohl kaum von irgendwie zuverlässigen Messungen sprechen können. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß die von Güntherschulze angegebenen Zahlenwerte eine so große Streuung um die von ihm errechneten Mittelwerte zeigen. Als Beispiele führen wir an eine Meßreihe in Wasserstoff und eine Meßreihe in Stickstoff, die in der Fig. 1 eingetragen sind. Abszissen

sind die Drucke an den gekühlten Kathoden, Ordinaten die Werte von $\sqrt{j_n}/p$, die nach Güntherschulze konstant sein sollen und zwar gleich den ebenfalls eingetragenen „Mittelwerten" M. Wenn man an derartige experimentelle Ergebnisse weitreichende theoretische Folgerungen knüpfen will, kann man unschwer voraussehen, wieweit diese bei kritischer Betrachtung Gültigkeit beanspruchen können.

2. Meßmethode. Gültigkeit des Hehlschen Gesetzes

Eine Methode zur exakten Bestimmung von j_n besteht darin, daß man die Stromstärke kontinuierlich steigert und gleichzeitig den Kathodenfall mißt, bis ein Ansteigen desselben anzeigt, daß die Bedeckung eben vollständig geworden ist. Diese Methode, die wir in einer früheren Arbeit benutzt haben[1]), ist aber natürlich nur anwendbar, wenn alle Oberflächenteile der Kathode gleichwertig sind, also bei Kugelkathoden oder bei Scheiben- und Zylinderkathoden mit elektrostatischem Randschutz. Die in der vorliegenden Arbeit von uns benutzte Methode ist die schon von Hehl angegebene, die grundsätzlich bei unvollständiger Bedeckung arbeitet und j_n bestimmt aus der Stromstärke und der Größe der bedeckten Fläche. Die Schwierigkeit liegt hier in der Bestimmung der bedeckten Fläche und läßt sich in einfacher Weise nur vermeiden für Zylinderkathoden. Allerdings darf man bei genaueren Messungen nicht unmittelbar die Länge des bedeckten Zylinderteils als Maß für die bedeckte Fläche wählen, da am Ende der Kathode und am Rand der Bedeckung j_n nicht denselben Wert hat wie in den mittleren Teilen. Wenn für diese aber überhaupt das Hehlsche Gesetz gilt, erhält man zwischen der Bedeckungslänge und der Stromstärke einen linearen Zusammenhang und kann aus der Neigung dieser Länge-Stromstärkekurve j_n für den mittleren homogenen Teil finden. Die Randstörungen fallen dabei vollständig heraus und zeigen sich nur darin, daß die genannten Geraden nicht durch den Koordinatenanfangspunkt gehen. Um die störenden Temperatureffekte an der Kathode zu vermeiden, muß man entweder gekühlte Hohlkathoden benutzen oder man muß mit massiven Kathoden von größerer Wärmekapazität arbeiten und die Messung der Bedeckungslänge möglichst rasch nach dem Einschalten der Ent-

1) R. Seeliger und J. Schmekel, Ann. d. Phys. 73. S. 249. 1924.

ladung vornehmen. Bei konstanter äußerer E.M.K. und konstantem Vorschaltwiderstand wächst entsprechend der durch die Erwärmung des Gases im Kathodenfallgebiet bedingten Abnahme der Gasdichte die Bedeckungslänge und zwar um so schneller, je höher der Fülldruck (d. h. je größer die Stromdichte an der Kathode) ist. Andererseits ist bei tiefen Fülldrucken die Begrenzung der Bedeckung unscharf und es wird hierdurch die Messung der Bedeckungslänge mit abnehmendem Druck zunehmend weniger genau. Die Brauchbarkeit der Methode wird dadurch also eingeschränkt auf einen bestimmten günstigen Bereich der Fülldrucke. In unseren Messungen haben wir uns deshalb nach den in den Vorversuchen gesammelten Erfahrungen beschränkt auf Fülldrucke zwischen etwa 2 und 10 mm Hg. Bei einiger Übung kann man die Bedeckungslänge und die Stromstärke bereits spätestens eine Sekunde nach dem Einschalten der Entladung messen und damit — wenn man zwischen den einzelnen Messungen lange genug wartet — die Temperatureffekte auf zu vernachlässigende Beträge herabdrücken. Durch Messungen der Bedeckungslänge zu verschiedenen Zeiten nach dem Einschalten der Entladung haben wir uns natürlich davon überzeugt, wie die Temperaturstörungen zeitlich ansteigen und gefunden, daß sie unter den genannten Bedingungen tatsächlich quantitativ vollständig zu vernachlässigen sind. Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der erhaltenen Werte für die Stromdichte belief sich denn auch, um dies gleich vorwegzunehmen, in den endgültigen Versuchen auf etwa 3 Proz. der Stromdichtewerte; mit dieser Genauigkeit sehen wir unsere Werte als richtig an.

Zunächst war natürlich festzustellen, ob und wieweit das Hehlsche Gesetz überhaupt gilt und die Größe von j_n sowie eine eventuelle Abweichung von diesem Gesetz von der Form der Röhre, der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode und der Lage der Anode abhängt. Benutzt wurden in den Endversuchen stets massive zylindrische Kathoden von 3 mm Durchmesser und etwa 20 cm Länge in der Achse eines zylindrischen Rohres von 4 cm Durchmesser. Die Anode war ein Platindraht, der in 2 cm Abstand dem Ende der Kathode gegenüberstand (Fig. 2). Diese Anordnung konnte gewählt werden, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß die Lage und Form der Anode ohne jeden merkbaren Einfluß auf die Verteilung und Größe

der kathodischen Stromdichte ist. Wir untersuchten a) die eben beschriebene Anordnung, b) eine Anode in Form eines konzentrisch zur Kathode liegenden Drahtringes von etwa 3 cm Radius, c) eine Anode in Form eines die Kathode konzentrisch umhüllenden, an der Rohrwand anliegenden Zylinders aus Drahtnetz, d—f) dieselben Anordnungen, jedoch in einem großen Glasrezipienten von etwa 25 cm Durchmesser. In allen Fällen waren die Erscheinungen an der Kathode innerhalb der obengenannten Fehlergrenze quantitativ dieselben. Ferner untersuchten wir noch die Verhältnisse in einem Rohr von der in Fig. 2 gezeichneten Form, jedoch mit einer Kathode von

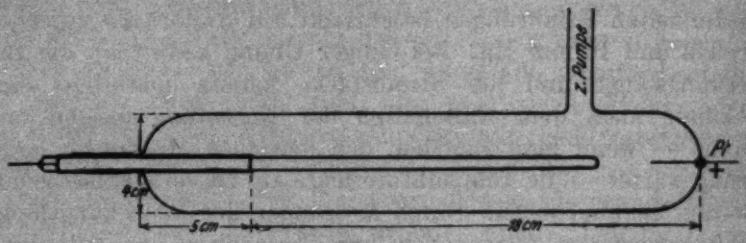


Fig. 2

40 cm Länge. Wie die Fig. 3 an dem Beispiel Cu in H_2 von 3 mm Druck zeigt, steigt auch hier die Bedeckungslänge genau linear mit der Stromstärke an. Es ist also, wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, die Gültigkeit des Hehlschen Gesetzes durchaus nicht, wie man häufig in der Literatur vermutet findet, gebunden an die Bedingung, daß die Stromlinien von den einzelnen Oberflächenelementen der Kathode zur Anode alle ungefähr gleich lang sind. Die Vorgänge an der Kathode werden eben tatsächlich nur bestimmt von den Raumladungen im Kathodenfallgebiet. Bedingung ist aber selbstverständlich, daß dieses Raumladungsgebiet, das sich bekanntlich auch noch ein Stück weit in das negative Glimmlicht hinein erstreckt, nicht selbst irgendwie störend beeinflußt wird. So z. B. werden die Verhältnisse sofort andere, wenn die Anode oder die Rohrwände bis in die Nähe des Glimmsaumes reichen. Solche Störungen machten sich auch tatsächlich bemerkbar, wenn die Bedeckung zu nahe an das in der Fig. 2 gezeichnete Glasrohr heranreichte, durch das die Kathode eingeführt war und zeigten sich in einer Abweichung von dem linearen Zusammen-

hang zwischen der Bedeckungslänge und der Stromstärke; sie traten bei den tiefen Drucken schon auf bei einer Entfernung von einigen Zentimetern zwischen der Bedeckungsgrenze und dem Ende des Glasrohres. Bemerkt sei zum Schluß noch, daß die Bedeckungslänge mit Hilfe eines außerhalb der Röhre längs einer Skala verschiebbaren Diopters bestimmt wurde. Ferner, daß wir als Spannungsquelle teils eine Hochspannungsbatterie, teils einen Hochspannungsdynamo benutzten, die in

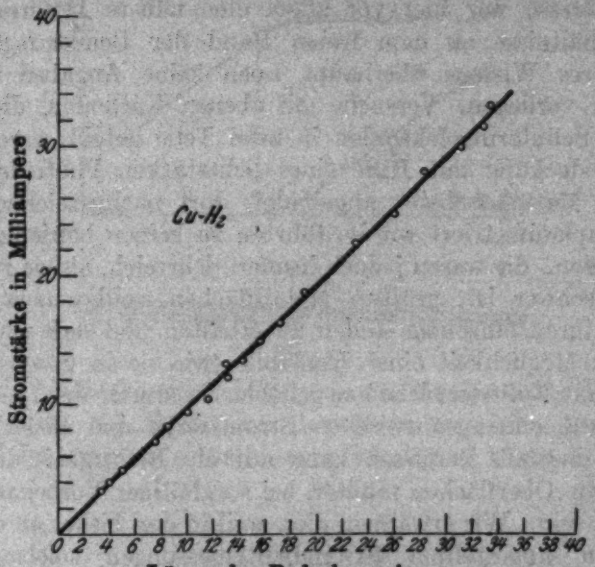


Fig. 3

Serie mit einem variablen Mannit-Borsäurewiderstand und mit dem Präzisionsamperemeter an der Entladung lagen. Die Maschine konnte jedoch nur zeitweise verwendet werden, da die tagsüber auftretenden Spannungsschwankungen die Bedeckungsgrenze oft zu unscharf machten. Wie eine Untersuchung des Glimmlichts im Drehspiegel zeigte (wobei das Entladungsrohr gewissermaßen als Glimmlichtoszillograph diente), können sich nämlich schon kleine Spannungsschwankungen dadurch äußerst störend bemerkbar machen, daß sie die Bedeckungsgrenze verschieben und dadurch im physiologischen Summationseffekt eine tatsächlich nicht vorhandene Unschärfe der Bedeckungsgrenze vortäuschen.

3. Randeffekte

Wenn nun auch die Stromstärke-Bedeckungslängekurven Gerade sind, so gehen diese Geraden doch, wie bereits bemerkt, nicht durch den Koordinatenanfangspunkt. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die Stromdichte nur im mittleren Teil der Bedeckung konstant ist, daß sie aber sowohl an dem kugelig gekrümmten Ende der Kathode wie an der Bedeckungsgrenze einen anderen als den mittleren ungestörten Wert hat. Von Interesse war hier vor allem eine nähere Untersuchung der Verhältnisse an dem freien Rand der Bedeckung, über die unseres Wissens überhaupt noch keine Angaben in der Literatur vorliegen. Versuche mit ebenen Kathoden, die nach Art der Schutzringelektroden in zwei Teile geteilt waren und deren Bedeckung mit Hilfe eines lichtstarken Photoobjektivs auf eine Mattglasscheibe abgebildet, dort nachgezeichnet und dann ausplanimetriert wurde, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Sie waren jedoch insofern lehrreich, als sie zeigten, daß es schwer ist, größere Metallflächen vollkommen gleichartig in ihren einzelnen Teilen zu erhalten und daß man sich ohne die Möglichkeit einer Kontrolle (wie sie in unseren Versuchen mit Zylinderkathoden gegeben ist durch die Linearität des Zusammenhanges zwischen Stromstärke und Bedeckungslänge) keinesfalls verlassen kann auf die Richtigkeit der Annahme, die Oberflächen müßten bei sorgfältiger Vorbehandlung homogen sein. Wir erwähnen dies, weil in den bisher an ebenen Kathoden angestellten Stromdichtemessungen solche Kontrollen fehlen und wir deshalb keine Möglichkeit sehen, die Genauigkeit dieser Messungen quantitativ zu beurteilen. Zu den Messungen über die Stromdichte am Rande der Bedeckung benutzten wir deshalb ebenfalls Zylinderkathoden, die aus zwei voneinander isolierten Teilen zusammengesetzt waren; die Trennungsstelle der beiden Teile war ein Luftspalt von etwa 0,1 mm Dicke. Gemessen wurden nach der Vorbereitung der Kathode in der später beschriebenen Weise und nach Kontrolle der Oberflächenhomogenität die Teilströme durch die beiden Teile und zwar bei verschiedenen Stromstärken, so daß sich die Bedeckungsgrenze über die Trennungsstelle allmählich hinüberschob. Aus der Aufwölbung des Glimmlichtes am Rand der Bedeckung sollte man schließen, daß die Stromdichte von dem konstanten Innenwert kontinuierlich in einer Rand-

zone (nicht unstetig in einem endlichen Sprung) auf den Wert Null am unbedeckten Teil übergeht und sollte demgemäß einen Verlauf der Teilströme erwarten, wie er in Fig. 4 schematisch gezeichnet ist. Aufgetragen ist dabei als Abszisse die Gesamt-

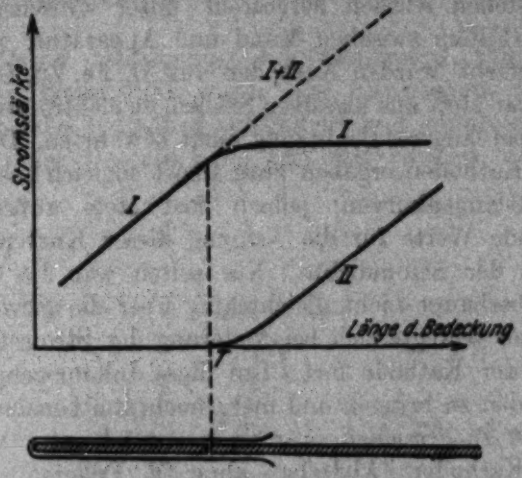


Fig. 4

länge der Bedeckung, als Ordinate die Stromstärke durch die Teile 1 bzw. 2. Ergebnisse der Messungen (an Teil II) an einer Zylinderkathode aus Messing von 3 mm Dicke in Wasser-

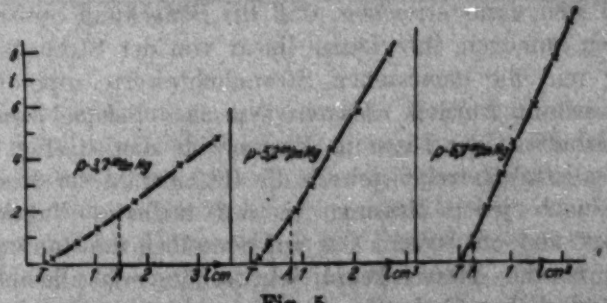


Fig. 5

stoff sind in Fig. 5 eingetragen und zwar für die drei Drucke von 3,7; 5,2; 6,7 mm Hg. Die Übereinstimmung mit der schematischen Fig. 4 ist deutlich zu erkennen und zeigt, daß in einer überraschend breiten Randzone *T—A* die Stromdichte kleiner ist als in den homogenen ungestörten Mittelteilen. Ferner ist zu entnehmen, daß die Breite der gestörten Randzone abnimmt mit zunehmendem Drucke.

4. Durchführung der Messungen

Das Entladungsgefäß wurde vor jeder längeren Versuchsreihe mit heißer Schwefelchromsäure und mit destilliertem Wasser sorgfältig gereinigt und dann bei etwa 340° ausgeheizt; alle Blasestellen wurden hergestellt unter Zwischenschaltung eines P_2O_5-Filters zwischen Mund und Apparatur.

Untersucht wurden Kathoden aus Al, Fe, Zn, Cu, Ag, Au, Pt und zwar stets aus massiven Stäben, da elektrolytische Überzüge sich bei längerer Benützung nicht bewährten. Die neu eingesetzten Kathoden ergaben zwar meist sogleich lineare Strom-Bedeckungslängenkurven, jedoch fast stets außerordentlich schwankende Werte für die Neigung dieser Kurven, d. h. für die Größe der Stromdichte. Nur selten war die Bedeckung anfangs überhaupt nicht gleichmäßig über die ganze Kathode verteilt oder bewegte sich bei Änderung der Stromstärke ruckweise auf der Kathode fort. Um diese Inhomogenitäten zum Verschwinden zu bringen und mehr noch, um konstante Stromdichtewerte zu erreichen, war trotz sorgfältigster Vorbehandlung der Kathoden (Abdrehen ohne Öl, Polieren mit Wiener Kalk, Waschen mit destilliertem Wasser und Äther) eine meist recht mühsame Vorarbeit zu leisten. Die Kathoden wurden zu diesem Zweck stets von neuem einer Zerstäubung unterworfen und zwischendurch die Stromdichte gemessen. Nur so ließ sich dann erreichen, daß die Bedeckung optisch vollkommen homogen, ihre Länge linear von der Stromstärke abhängig und die gemessenen Stromdichtewerte reproduzierbar und konstant wurden. Als ein typisches Beispiel kann etwa das Verhalten von Eisen in Wasserstoff dienen (Fig. 6). Als Abszisse ist aufgetragen jeweils die Gesamtzahl der Messungen, wobei nach jeder Messung bis auf höchstes Vakuum abgepumpt und mit neuem Gas auf denselben konstanten Druck gefüllt wurde. Man erkennt sehr schön, wie allmählich ein unveränderlicher Endzustand erreicht wird, in dem dann die weiteren Untersuchungen vorgenommen wurden. Die Oberfläche nimmt dabei ein gleichmäßiges mattes Aussehen an. Eine befriedigende Konstanz der Stromdichte konnten wir, wie noch bemerkt sei, nicht erreichen an Kathoden, die nach den verschiedensten Methoden auf Hochglanz poliert waren; stets war die genannte künstliche Alterung unumgänglich notwendig. Nach greifbaren Gründen für die anfänglichen Irre-

gularitäten haben wir lange vergeblich gesucht. Zu erwähnen ist noch, daß wir nur an Magnesiumkathoden einen konstanten homogenen Endzustand überhaupt nicht erreichen konnten. Wir mußten deshalb auf die Untersuchung dieses durch besonders niedrigen Kathodenfall ausgezeichneten Materials verzichten.

Von Gasen untersuchten wir Wasserstoff, Stickstoff und Neon. Der Wasserstoff wurde aus Kippschem Wasserstoff durch glühendes Palladium diffundiert und konnte so, wie dies im Verlauf der Untersuchung von Zeit zu Zeit stets wieder-

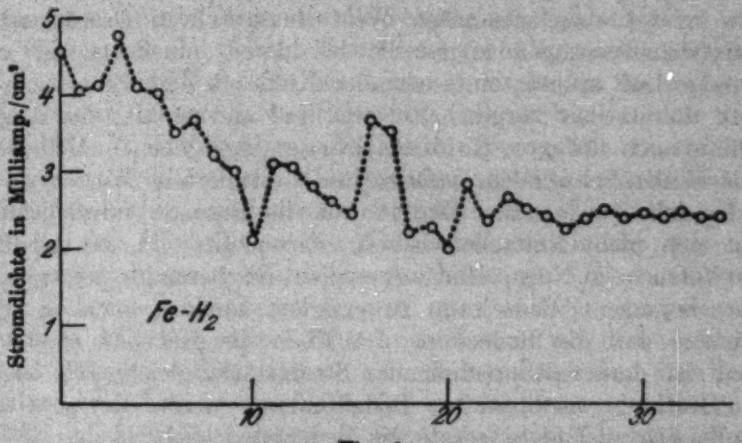


Fig. 6

holte Kontrollmessungen mit derselben Kupferkathode zeigten, stets in derselben Reinheit hergestellt werden. Die Einschaltung solcher Kontrollmessungen an einer mit der eigentlichen Meßröhre dauernd verbundenen „Normalröhre" erwies sich insbesondere bei der Untersuchung des Stickstoffs und Neons als nützlich und notwendig. Der Stickstoff wurde entnommen aus einer käuflichen Bombe, in einem Quarzrohr über glühendes Kupfer, in einer Vorlage über Phosphorpentoxyd und durch eine Kühlschlange in flüssiger Luft geleitet und endlich über Phosphorpentoxyd in einem Vorratsgefäß aufbewahrt. Das Neon wurde ebenfalls aus einer Bombe entnommen und in einem Vorratsgefäß über Phosphorpentoxyd aufbewahrt; es enthielt nur noch etwa 1 Proz. Helium nach Angabe der Lindegesellschaft, die es uns freundlichst in großen Mengen zur Ver-

fügung gestellt hatte. Beimischung der aus der Pumpe und dem Manometer stammenden Quecksilberdämpfe hatte keinen Einfluß auf die Stromdichtewerte, solange nicht die Kathoden selbst merklich mit einer Amalgamhaut überzogen waren. Es genügte deshalb, daß die Entladungsröhren von der Pumpleitung durch Hähne soweit wie möglich abgeschlossen gehalten wurden. Im einzelnen dürften hier noch die beiden folgenden Punkte bemerkenswert sein. Die Befunde von Schaufelberger[1]) legten es natürlich nahe, auch bei der Messung der normalen Stromdichte auf einen Einfluß kleinster Wasserdampfmengen zu achten. Wir haben deshalb außer in den in der eben genannten Weise hergestellten Gasen noch Vergleichsmessungen angestellt, bei denen einerseits ein in flüssige Luft ständig eintauchender Kühlsack dem Entladungsrohr unmittelbar vorgeschaltet war und andererseits das Rohr genau nach der von Schaufelberger angegebenen Methode mit heißer Schwefelchromsäure und destilliertem Wasser vorbehandelt wurde. Ein Einfluß auf die normale Stromdichte hat sich nicht feststellen lassen. Ein zweiter Punkt betrifft die Versuche in Neon. Hier war es nicht nur besonders schwierig, eine homogene Bedeckung zu erzielen, sondern auch zu erreichen, daß die Bedeckung am Ende der Kathode ansetzte und sich dann mit zunehmender Stromstärke gleichmäßig über die Kathode ausbreitete. Insbesondere, wenn die positive Säule sich ausbildete, setzte die Bedeckung leicht in der Mitte des Kathodenstabes oder in mehreren Teilen an. Auch hier erwies sich als die einzige Möglichkeit, die Kathoden durch fortgesetzte Zerstäubung so lange vorzubehandeln, bis die Verhältnisse konstant wurden, eine Arbeit, die bei einigen Metallen bis zu einer Woche Zeitaufwand erforderte. Mitunter war es günstig, die Vorbehandlung zunächst in Wasserstoff bis zu Ende zu führen und dann erst in Neon fortzufahren, doch ließen sich allgemeine Vorschriften nicht finden. Mit der nötigen Geduld gelang es bei allen Metallen, mit Ausnahme von Kupfer, schließlich auch in Neon einen Endzustand von befriedigender Unveränderlichkeit zu erreichen. Die Messungen in Kupfer aber zeigten stets eine recht große Streuung (von 10 Proz. und mehr) um einen durch Häufung der Messungen erhaltenen Mittelwert und sind deshalb als weniger genau zu

1) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. 78. S. 21. 1924.

betrachten als die übrigen. Viel Mühe machte uns auch das obenerwähnte Ansetzen der Bedeckung an mehreren Stellen der Kathode. Es lag natürlich nahe, hier an eine Störung durch Wandladungen zu denken und wir haben deshalb eine Reihe von Versuchen mit anderen Röhrenformen, mit einer vollkommenen Auskleidung des Entladungsrohres durch ein engmaschiges Platindrahtnetz u. dgl. gemacht. Als erfolgreich erwies sich aber letzten Endes stets wiederum nur die genügend lange Vorbehandlung der Kathodenoberflächen. Zu erwähnen ist ferner noch, daß es in Neon zwei Typen der normalen Bedeckung zu geben scheint. Bei den höheren der benutzten Drucke kann die Bedeckung nämlich entweder wie in Wasserstoff und Stickstoff mit einer verhältnismäßig scharfen Grenze abschneiden oder sie kann in einem bis zu mehrere Zentimeter langen „Nebelschwanz" allmählich in den unbedeckten Teil übergehen. Die zweite Type geht ohne ersichtlichen Grund plötzlich in die erste über, die Stromstärke ändert sich dabei aber nicht, sondern es wird nur die Stromdichte infolge der Kontraktion des Nebelschwanzes in die normale Bedeckungsgrenze größer. Unsere Messungen und die folgenden Zahlenangaben beziehen sich stets auf die erstgenannte normale Bedeckungstype. Eine Untersuchung mit dem rotierenden Spiegel — Kapazitäten und Selbstinduktionen im Entladungskreis hatten keinen Einfluß auf die Form und die Entstehung des Nebelschwanzes — ergab, daß es sich hierbei jedenfalls nicht um eine durch Entladungsschwingungen hervorgerufene Täuschung handeln konnte. Denn trotz Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels in den weitesten Grenzen waren Anzeichen dafür, daß die Erscheinung durch Schwankungen der Bedeckungslänge vorgetäuscht sei, nicht zu beobachten.

5. Ergebnisse

Unser Beobachtungsmaterial bezieht sich auf die Werte der normalen Stromdichte in den drei Gasen und an den sieben Kathodenmetallen, die auf S. 544 aufgezählt wurden und zwar auf die Gasdrucke zwischen 3 und 10 mm Hg. Für jedes Metall in jedem der Gase wurden Kurven gezeichnet, die j_n in Abhängigkeit vom Gasdruck darstellten. Wir erhielten so also 21 Kurvenblätter, die das gesamte Beobachtungsmaterial enthalten. Einige Beispiele, aus denen die praktisch zu vernach-

lässigende Streuung der Meßpunkte um die Ausgleichskurven hervorgeht, sind unten noch wiedergegeben. Mit diesen Kurvenblättern ist für eine Diskussion natürlich nicht viel anzufangen. Wir haben deshalb versucht, eine analytische Darstellung der Kurven mit möglichst wenig Konstanten zu finden. Einen Hinweis dazu gaben die Ähnlichkeitsgesetze, und wir fanden durch eine logarithmische Umzeichnung denn auch, daß sich die Messungen sehr gut wiedergeben lassen durch die Formel

$$j_n = a \cdot p^b,$$

wo a und b für jedes Gas und jedes Metall charakteristische Konstanten sind. Man darf dabei natürlich nicht vergessen, daß diese einfache Formel eine zunächst nur in dem von uns untersuchten Druckbereich brauchbare Interpolationsformel ist. An den Grenzen dieses Bereiches zeigten sich auch in einigen Fällen kleine Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten. In Wasserstoff und Stickstoff liegen die berechneten Punkte sehr gut auf den durch die Meßpunkte gezogenen Kurven. In Neon hingegen scheinen bei den höchsten der untersuchten Drucke die Abweichungen systematisch in dem Sinn zu liegen, daß die berechneten Punkte mit zunehmendem Druck zu niedrig liegen, d. h. also, daß die Konstanten b hier etwas größer gewählt werden müßten. In dem in Betracht kommenden Druckintervall ist die Darstellung der Beobachtungen aber immerhin noch eine so gute, daß wir darauf verzichtet haben, durch ein Zusatzglied oder durch eine geeignete Druckabhängigkeit der Größe b diesen Abweichungen Rechnung zu tragen. In den Figg. 7 und 8 geben wir zwei Beispiele, die zur Illustration der erzielten Übereinstimmung dienen sollen. Wir haben dazu natürlich nicht Beispiele ausgewählt, bei denen die Abweichungen nun etwa besonders klein sind, sondern können die in diesen Figuren zum Ausdruck kommende Übereinstimmung zwischen den Meßpunkten und den Mittelkurven bzw. den berechneten Werten als durchaus typisch bezeichnen.

Mißt man die Stromdichte in Milliamp./cm² und den Druck in mm Hg, so erhält man die in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellten Werte für die Konstanten a und b. Aus einer Diskussion der logarithmischen Kurven ergibt sich, daß in Wasserstoff und Stickstoff die angegebenen Zahlen innerhalb einer maximalen Fehlergrenze von etwa

2 Proz. als richtig gelten können. In Neon ist die Genauigkeit etwas geringer und die Fehler mögen hier vielleicht 3 Proz. betragen.

	Al	Zn	Cu	Fe	Ag	Au	Pt	
H_2	0,140	0,120	0,125	0,140	0,125	0,150	0,125	} *a*
N_2	0,225	0,240	0,350	0,325	0,260	0,225	0,290	
Ne	0,008	0,006	0,024	0,026	0,021	0,019	0,011	

	Al	Zn	Cu	Fe	Ag	Au	Pt	
H_2	2,05	1,94	1,86	1,89	1,86	1,80	1,90	} *b*
N_2	2,02	1,91	1,75	1,77	1,75	1,87	1,85	
Ne	1,50	1,83	1,06	1,38	1,00	1,14	1,30	

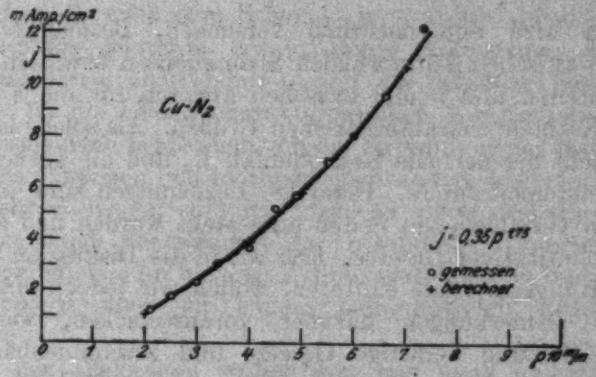


Fig. 7

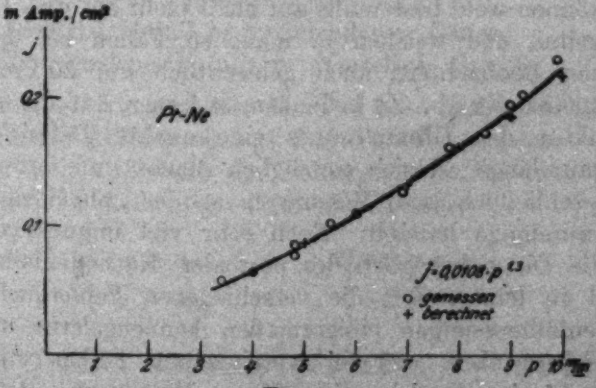


Fig. 8

Als arithmetische Gesetzmäßigkeiten fallen bei Betrachtung dieser Tabellen auf, daß sowohl die a- wie die b-Werte in Neon an allen Metallen erheblich kleiner sind als in Wasserstoff und Stickstoff. Ferner zeigt ein Vergleich dieser beiden letzteren Gase, daß alle b-Werte in Wasserstoff (mit Ausnahme des Wertes an Au) größer, hingegen alle a-Werte kleiner sind als in Stickstoff. Bemerkenswert ist endlich noch, daß in Wasserstoff und Stickstoff die b-Werte alle nahe bei 2 liegen, während sie in Neon alle (mit Ausnahme des Wertes in Zn) näher bei 1 als bei 2 liegen und den Wert 1 sogar z. B. an Cu und Ag praktisch erreichen. Größer als 2 sind nur die b-Werte an Al in Wasserstoff und in Stickstoff; die erstere Überschreitung wenigstens glauben wir als reell verbürgen zu können.

6. Diskussion

Man wird nun natürlich versuchen, Beziehungen aufzufinden zwischen den normalen Stromdichten bzw. den beiden Konstanten a und b und zwischen anderen für die Vorgänge an der Kathode charakteristischen Größen. Als solche kommen in Betracht der normale Kathodenfall V_n und die Dicke d_n des Kathodendunkelraumes. Derartige Beziehungen sind auch bereits von verschiedenen Seiten aufgestellt worden und zwar in Form quantitativer Gesetze. Ehe wir in die Diskussion unseres Beobachtungsmaterials eintreten, wollen wir jedoch einige allgemeine Bemerkungen darüber vorausschicken, wie nach unserer Meinung derartige Gesetze und Zusammenhänge zu bewerten sind. Die z. Z. in der Literatur verfügbaren Werte von d_n können wohl bestenfalls auf nicht mehr als etwa 10 Proz. genau gelten und weichen in manchen Fällen bei den verschiedenen Beobachtern auch gelegentlich um 20 Proz. und mehr voneinander ab. Zu bedenken ist ferner, daß die optische Feinstruktur des Glimmsaumes eine exakte Definition der Dunkelraumlänge an sich unmöglich macht und daß es sich fast ausschließlich um Messungen an der „physiologischen" Dunkelraumlänge handelt. Noch sehr viel ungünstiger aber liegen die Dinge bezüglich des normalen Kathodenfalls. Man hat erst in letzter Zeit die verschiedenen Fehlerquellen bei Kathodenfallmessungen einigermaßen kennengelernt und hat diese Erkenntnisse erst in vereinzelten Fällen anwenden können auf eine Revision der älteren Messungen. Betrachtet

man die in der Literatur vorhandenen Tabellen für V_n', so sieht man sich einem Gewirr von Zahlen gegenüber, mit dem quantitativ fast nichts anzufangen ist. Wie nebenbei bemerkt sei, sind jene Tabellen, mit Ausnahme der von Dember[1]) zusammengestellten, in manchen Einzelheiten zudem unzuverlässig, wovon wir uns durch eine erneute Durchsicht der Originalarbeiten überzeugen konnten. Jedenfalls aber schwanken die zurzeit verfügbaren Kathodenfallwerte noch um derartige Beträge, daß uns wirklich sichere Schlüsse unmöglich zu sein scheinen. Wir stehen deshalb allen Spekulationen, die sich auf quantitative gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen j_n, d_n und V_n aufbauen, sehr skeptisch gegenüber.

Immerhin muß man aber einen Unterschied machen zwischen derartigen Zusammenhängen quantitativer oder numerischer Art und zwischen Zusammenhängen lediglich qualitativer Art, die nach dem Schema „je — desto" gebildet sind, und wird die letzteren bei kritischer Verwertung der Beobachtungsdaten auch heute schon als erfaßbar bezeichnen können. Da die beiden charakteristischen Konstanten d_n und V_n wahrscheinlich beide auch von der Krümmung der Kathodenoberfläche abhängen und hierüber eingehendere Untersuchungen noch nicht vorliegen, sind wir übrigens schon deshalb auf die Zusammenhänge der zweiten Art beschränkt. Versuche, die Dunkelraumdicken an unseren Zylinderkathoden zu bestimmen, haben zudem noch zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt.

Bei der Diskussion wollen wir nun stets unterscheiden zwischen den beiden Fällen:

I. Dasselbe Metall in verschiedenen Gasen.

II. Verschiedene Metalle in demselben Gas.

Betrachten wir zunächst den Fall I, so finden wir in leicht verständlicher Abkürzung aus den Tabellen zunächst einmal mit einer weit außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Sicherheit die beiden Reihenfolgen für alle Metalle:

$$\begin{cases} a_H > a_{Ne} \\ b_H > b_{Ne} \end{cases} \qquad \begin{cases} a_N > a_{Ne} \\ b_N > b_{Ne} \end{cases}$$

1) H. Dember, Konstanten der Atomphysik von Roth-Scheel, S. 110.

woraus dann natürlich auch sogleich die Reihenfolgen sich ergeben:

$$j_{H_2, N_2} > j_{Ne}.$$

Außerhalb der Streugrenzen können ferner als gesichert gelten die Reihenfolgen:

$$V_{H_2, N_2} > V_{Ne}.$$

In Sauerstoff haben wir keine neuen Messungen gemacht. Aus älteren Messungen läßt sich aber, ebenfalls mit Sicherheit, entnehmen, daß sowohl j_n wie V_n in Sauerstoff größer sind als in Wasserstoff, Stickstoff und Neon. Bei einer Einteilung der Gase in gewisse größere Klassen (kleine, mittlere und große Elektronenaffinität) finden wir also die eingangs erwähnte Regel $j_1 > j_2$, wenn $V_1 > V_2$, im Fall I in der Tat bestätigt. Nicht so einfach liegen die Dinge, wenn wir auch noch die Dunkelraumlänge mit heranziehen. Zwar gilt hier noch $d_{H_2, N_2} > d_{Ne}$, es fällt aber d in Sauerstoff mit $d_{O_2} < d_{H_2, N_2, Ne}$ aus der Reihenfolge heraus. Zu bemerken ist dazu, daß hierbei stets d_n nicht absolut in Zentimetern, sondern in mittleren freien Elektronenweglängen gemessen ist und daß bisher überhaupt nur an Al und Fe Messungen in allen vier genannten Gasen vorliegen.

Zu einer Verfeinerung dieser Reihenfolgen dadurch, daß man nun auch die Beziehungen zwischen Wasserstoff und Stickstoff betrachtet, reicht die Genauigkeit der Kathodenfallmessungen noch nicht mit Sicherheit aus. Wie wir später noch sehen werden, streuen die Einzelwerte so stark, daß sich ihre Streubereiche zum Teil überlappen. Für Stickstoff liegen überhaupt nur die Messungen von Rottgardt vor und für Wasserstoff kommt dazu, daß man Anfangs- und Endwerte unterscheiden muß. Es liegt nahe, hier die Endwerte zu einem Vergleich heranzuziehen, da auch die Stromdichtemessungen an lange vorbehandelten Kathoden angestellt worden sind. Tut man dies, so findet man für die überwiegende Mehrzahl der Metalle $V_{H_2} > V_{N_2}$. Andererseits aber ist nach unserer Tabelle zwar (mit Ausnahme von Au) $b_{H_2} > b_{N_2}$ jedoch $a_{H_2} < a_{N_2}$; da aber der Einfluß von a in dem untersuchten Druckbereich der überwiegende ist, ergibt sich $j_{H_2} < j_{N_2}$. Wir vereinigen in dem folgenden Schema nochmals alle verfügbaren Daten für den Fall I:

$$(j_{O_2}) > j_{N_2} > j_{H_2} > j_{Ne}$$
$$a_{N_2} > a_{H_2} > j_{Ne}$$
$$b_{H_2} > b_{N_2} > b_{Ne}$$
$$d_{H_2} > d_{N_2} > d_{Ne} > (d_{O_2})$$
$$(V_{O_2}) > V_{H_2} \lesseqgtr V_{N_2} > V_{Ne}$$

Unserer obengenannten j—V-Regel können wir demnach eine ganz entsprechende b—d-Regel an die Seite stellen. Auch eine d—V-Regel gilt offenbar innerhalb gewisser Grenzen. Sie

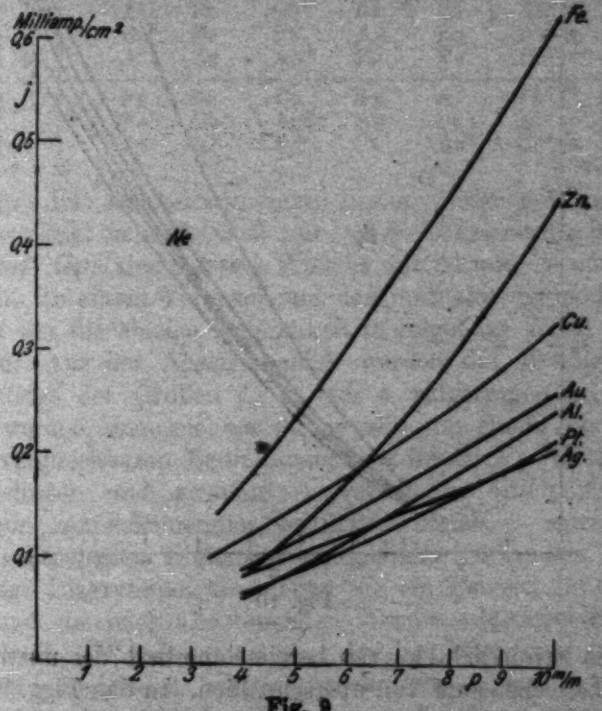


Fig. 9

gilt aber sicher nicht allgemein, wie das Beispiel Sauerstoff bereits zeigt; ein anderes Beispiel für eine Abweichung ist etwa gegeben durch einen Vergleich der Verhältnisse in Helium und Wasserstoff, wo einerseits $V_{H_2} > V_{He}$, andererseits $d_{H_2} < d_{He}$ gefunden worden ist. Man vergleiche dazu ferner die späteren Bemerkungen über das Gemisch von Wasserstoff mit Neon.

Die Diskussion des Falles II wird erschwert nicht nur durch die Ungenauigkeit der verfügbaren Kathodenfallwerte,

sondern auch durch folgende Umstände. Die Reihenfolgen der a- und b-Werte lassen sich trotz der recht großen Genauigkeit unserer Messungen — die noch wesentlich zu steigern kaum möglich sein dürfte — nicht in allen Gliedern mit Sicherheit festlegen. So z. B. ist bei kritischer Berücksichtigung der Fehlergrenzen von 2 Proz. nicht mit Bestimmtheit anzugeben, in welcher Reihenfolge die Metalle Cu, Fe, Ag in N_2 anzuordnen sind. Mißlicher ist, daß in einem Stromdichte-Druckdiagramm

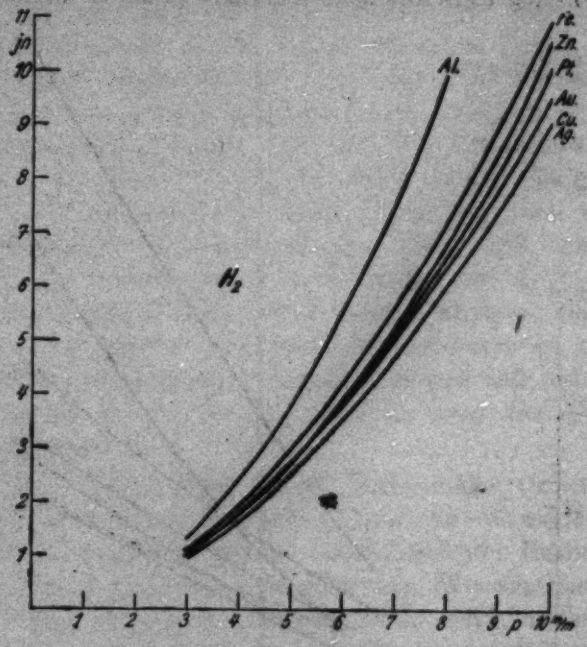


Fig. 10

sich die Stromdichtekurven bereits innerhalb des untersuchten Druckbereiches zum Teil überschneiden. In den Figg. 9 und 10 sind zur Veranschaulichung diese Diagramme für Wasserstoff und Neon gezeichnet. Es dürfte das Richtige sein, die Stromdichtewerte bei möglichst hohen Drucken miteinander zu vergleichen, da dann die Dunkelraumdicken am kleinsten sind und deshalb die Kathoden sich noch am meisten ebenen Kathoden annähern, also in Anbetracht der für jedes Metall ebenfalls charakteristischen Dunkelraumdicke die relative Krümmung der Kathodenoberfläche den geringsten Einfluß haben wird. Wir erhalten dann die in der folgenden Tabelle

zusammengestellten Reihenfolgen für j_n. Zur Ergänzung sind auch die Reihenfolgen für a und b beigefügt, wobei die nach dem oben Gesagten nicht sicherstehenden Folgenpaare durch ein Kreuz jeweils am ersten Glied des Paares gekennzeichnet sind. Alle Größen sind geordnet nach abnehmenden Werten von links nach rechts.

H_2	j_n	Al	> Fe	> Zn	> Pt	> Au	> Cu*	> Ag
	a	Au	Al*	Fe	Cu*	Ag*	Pt	Zn
	b	Al	Zn	Pt*	Fe*	Cu*	Ag	Au
N_2	j_n	Al	Pt	Cu*	Zn	Fe	Au	Ag
	a	Cu	Fe	Pt	Ag	Zn	Al*	Au
	b	Al	Zn	Au*	Pt	Fe*	Cu*	Ag
Ne	j_n	Fe	Zn	Cu	Au	Al	Pt	Ag
	a	Fe*	Cu	Ag*	Au	Pt	Al*	Zn
	b	Zn	Al	Fe*	Pt	Au	Cu*	Ag

Für die Dunkelraumdicke liegen Messungen an einer größeren Zahl von Metallen nur vor in Wasserstoff; in Stickstoff und Neon sind unseres Wissens nur Al und Fe untersucht worden. Zu einem Vergleich mit den normalen Kathodenfällen scheint uns die einzige Möglichkeit in folgender Weise gegeben zu sein. Auf der Abszissenachse werden die Metalle in der Reihenfolge der Größen j_n, b oder a aufgetragen. Als Ordinaten werden eingezeichnet die jeweils von einem Beobachter unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen V_n-Werte, wobei die kleinsten und größten — verbunden durch einen die Streuung kennzeichnenden vertikalen Strich — dann durch einen gebrochenen Linienzug miteinander verbunden werden. Derartige Diagramme, von denen wir ein Beispiel für Wasserstoff und die nach abnehmenden Werten angeordneten b-Abzissen in Fig. 11 geben, sind über den hier verfolgten speziellen Zweck hinausgehend zugleich auch sehr lehrreich zur Beurteilung des zurzeit zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials über die normalen Kathodenfälle. Wenn dann überhaupt ein greifbarer Zusammenhang besteht, müssen die genannten Linienzüge monoton steigen oder fallen.

Die Ergebnisse der Diskussion lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Es besteht ein augenscheinlicher Zusammenhang zwischen d_n bzw. V_n einerseits und b andererseits derart, daß nun (im Fall II)

$$b_1 < b_2, \quad d_1 > d_2, \quad V_1 > V_2$$

gilt, während wir früher (im Fall I) gefunden hatten:

$$b_1 > b_2, \quad d_1 > d_2, \quad V_1 > V_2.$$

Der genannte Zusammenhang gilt aber nicht für alle Metalle, sondern nur für die ersten vier oder vielleicht noch fünf Glieder der Reihe der untersuchten Metalle, während sich später Abweichungen zeigen. Ob diese Abweichungen reell

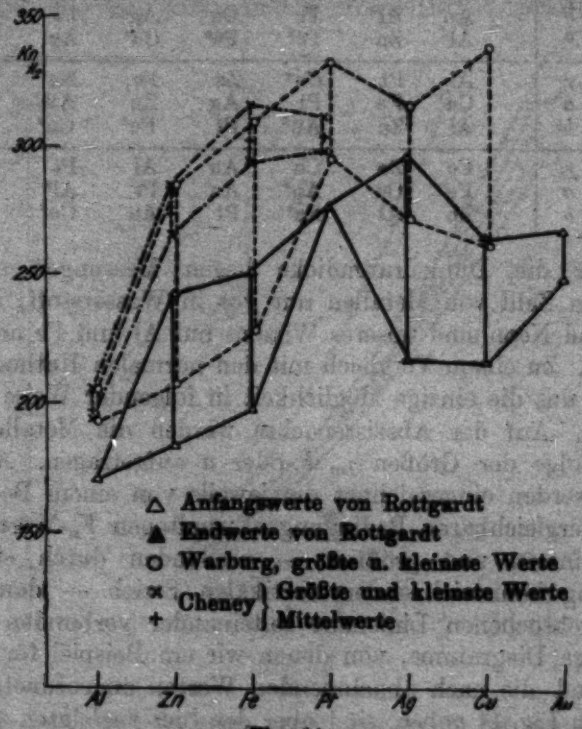


Fig. 11

sind oder ob sie nur bedingt sind durch die Ungenauigkeiten der Kathodenfallmessungen, muß wohl noch unentschieden bleiben. Der zweite Teil der eingangs genannten Regel gilt also ebenso wie der erste Teil nicht durchgängig, sondern nur mit einigen Ausnahmen. Bestehen bleibt aber die Umkehrung von $b_1 > b_2$ in $b_1 < b_2$ beim Übergang von Fall I zu Fall II, soweit die Regeln überhaupt gelten. Der Zusammenhang zwischen j_n und V_n hingegen ist im Fall II ein viel lockerer und durch die Regellosigkeit der a-Werte verwischterer als im

Fall I. Wo ein Zusammenhang sich feststellen läßt, weist er ebenfalls auf eine Umkehr der für Fall I gefundenen Beziehungen $j_1 > j_2$; $V_1 > V_2$ in die Beziehungen $j_1 < j_2$; $V_1 > V_2$ hin. Zur Illustration betrachten wir die Sachlage in Wasserstoff im einzelnen, für welches Gas die meisten Beobachtungen vorliegen. Es ergeben sich hier die Reihenfolgen (wenn man die Reihenfolge der j_n- und b-Werte innerhalb der oben besprochenen Streugrenzen in möglichst gute Übereinstimmung mit den Reihenfolgen der d- und V_n-Werte bringt):

V_n	Al < Zn < Fe < Pt ≦ Ag < Cu < Au
d_n	Al < Zn < Fe < Cu < Pt
b	Al > Zn > Fe > Pt > Ag ≦ Cu
j_n	Al > Fe > Zn > Pt > Au > Cu ≦ Ag

7. Messungen in Gasgemischen

Wir haben anschließend an die im vorhergehenden beschriebenen Versuche auch noch Gemische zweier Gase nach denselben Methoden untersucht und zwar Gemische von Wasserstoff und Neon an einer Cu-Kathode und Gemische von Wasserstoff und Stickstoff an einer Eisenkathode in jeweils von 10 zu 10 Proz. abgestuften Zusammensetzungen, beginnend mit der einen reinen und endigend mit der anderen reinen Komponente. Die Untersuchungen von Güntherschulze[1]) über V_n, d_n und j_n in binären Gemischen hatten bereits interessante Resultate ergeben, so daß eine verfeinerte Wiederholung der Messungen und eine Ausdehnung auf die Berechnung der Konstanten a und b verlockend war. Außerdem war zu vermuten, daß das Studium von Gasmischungen einen tieferen Einblick in die Gültigkeit der Regel I liefern würde; denn die Verhältnisse an derselben Kathode in Gemischen verschiedener Zusammensetzung können aufgefaßt werden als eine Verwirklichung des oben genannten Falles I in kontinuierlicher Aufeinanderfolge der einzelnen Gase.

In einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff ergab sich in Übereinstimmung mit dem Befund von Güntherschulze, daß j_n im Gemisch höhere Werte erreicht, als in jeder der beiden reinen Komponenten; die Fig. 12 zeigt dies an einem Beispiel für den Totaldruck 6 mm. Durch Aufnahme

1) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. 21, S. 50. 1924; Zeitschr. f. Elektrochemie 29, S. 370. 1923.

analoger Kurven bei verschiedenen Totaldrucken kann man dann die Größen a und b berechnen. Die Ergebnisse sind in Fig. 18 zusammengefaßt und es ist nach den Angaben von

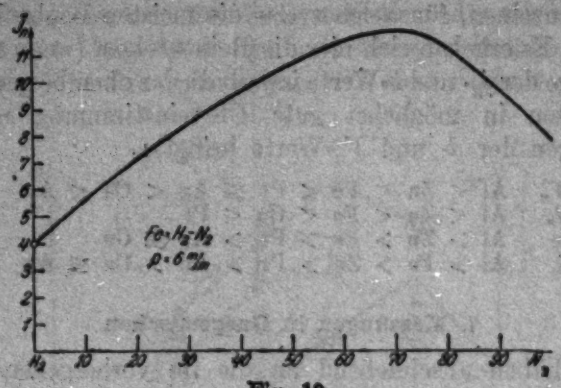


Fig. 12

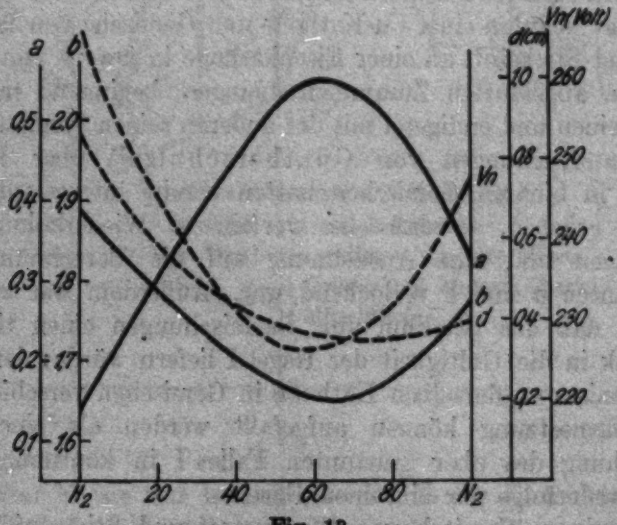


Fig. 13

Güntherschulze ferner punktiert der Verlauf von d_n und V_n eingetragen. Der Kathodenfall verläuft nach Güntherschulze invers zu j_n, d. h. er zeigt bei nach oben konkavem Kurvenverlauf ein Minimum, das kleiner ist als die Werte in den beiden reinen Gasen. Vergleichen wir die in der Fig. 18 zusammengefaßten Ergebnisse mit dem Regelschema auf S. 553,

so ergibt sich, daß die Parallelität von j_n und a einerseits, die von d und b andererseits also auch noch sehr weitgehend gilt für alle binären Gemische von Wasserstoff mit Stickstoff. Ein Zusammenhang zwischen V_n und j_n in dem Sinn $V_{n_1} > V_{n_2}$; $j_{n_1} > j_{n_2}$ besteht jedoch augenscheinlich nicht. — Die Untersuchung des Gemisches von Wasserstoff mit Neon ergab in derselben Weise, daß die Stromdichte ein flaches Maximum hat, wofür in Fig. 14 ein Beispiel gegeben ist. Die a- und b-Werte, wiederum ergänzt durch die von Güntherschulze angegebenen d_n-Werte (punktiert), sind in Fig. 15 eingetragen. Es ergibt sich also das überraschende Resultat, daß zwar die Parallelität von a und j_n auch hier besteht, daß aber die von

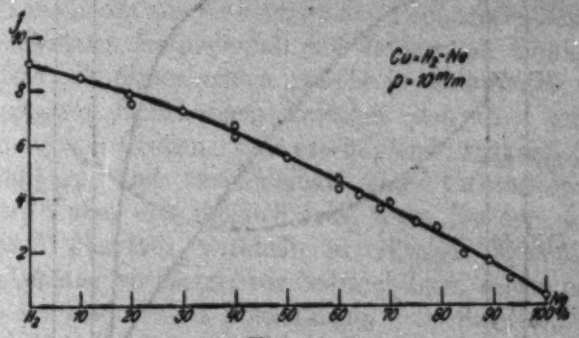


Fig. 14

b und d_n nicht mehr vorhanden ist (wir hatten früher bereits eine Irregularität der d_n-Werte bei Sauerstoff erwähnt). Dazu ist nun zweierlei zu bemerken. Zunächst einmal muß sich die Unbestimmtheit des Dunkelraumes und die Willkürlichkeit, die in der Wahl gerade des physiologischen Glimmsaumes zur d_n-Bestimmung liegt[1]), natürlich besonders stark bemerkbar machen, wenn man die Verhältnisse in Gasen miteinander vergleicht, in denen die maßgebenden Anregungsspannungen stark voneinander verschieden sind. In Sauerstoff sind es vermutlich vor allem die Ozonbanden, die den physiologischen Glimmsaum bestimmen, und diese Banden steigen in besonders geringer Entfernung von der Kathode zur Glimmlichtintensität an. In Wasserstoff ist hingegen in der Hauptsache das Viellinienspektrum das für die Lage des physiologischen Glimm-

1) R. Seeliger u. W. Lindow, Phys. Ztschr. 26, S. 397. 1925.

saums Bestimmende, dessen Anregungsspannungen nicht sehr verschieden sind von denen der Neonlinien. Man wird daraus schließen können — eine Untersuchung der optischen Feinstruktur des Glimmsaums in einem Wasserstoff–Neongemisch liegt noch nicht vor — daß hier die physiologische Dunkelraumlänge ein physikalisch einigermaßen berechtigtes Maß für die ionentheoretisch in Betracht kommende Dunkelraumlänge ist und daß also die oben festgestellten Irregularitäten im

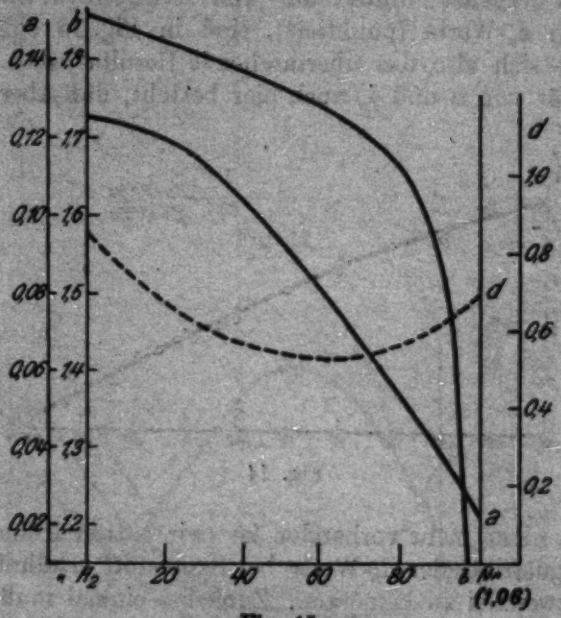


Fig. 15

Verhalten von d_n andere Gründe haben muß. Dafür spricht vielleicht auch, daß in dem H–Ne-Gemisch der Kathodenfall nach Güntherschulze kaum vom linearen Mischungsgesetz abweicht, d. h. daß dieses Gemisch sich im übrigen ganz normal benimmt. Eine Erklärung ergibt sich wahrscheinlich daraus, daß der Wirkungsquerschnitt gegen langsame Elektronen von Neon ungefähr fünfmal kleiner ist als der von Wasserstoff. In der Fig. 15 ist d_n gemessen in Zentimetern und man übersieht wenigstens qualitativ, daß die vorgeschlagene Erklärung die d_n-Kurve im richtigen Sinn deformieren und die Parallelität von d_n und b herstellen könnte.

8. Schlußbemerkungen

Ziel der vorliegenden Untersuchung sollte sein, mit möglichster Genauigkeit (und wie wir glauben zum ersten Male) wirklich zuverlässige Werte der normalen Stromdichte zu ermitteln. Die Messungen beziehen sich allerdings nur auf eine spezielle Kathodenform, nämlich auf zylindrische Kathoden von 3 mm Durchmesser, umfassen aber drei Gase und zwei kontinuierliche Reihen von binären Gemischen, sieben Metalle und einen Druckbereich von etwa 2—10 mm und erlauben deshalb bereits einen recht allgemeinen Überblick über die Abhängigkeit der normalen Stromdichte vom Kathodenmaterial, vom Gas und vom Gasdruck. In Verbindung mit einer kritischen Diskussion des zurzeit verfügbaren Beobachtungsmaterials über den normalen Kathodenfall und die normale Dunkelraumdicke liefern sie ferner einige gesicherte Unterlagen für die Aufstellung von Beziehungen zwischen den drei genannten charakteristischen Größen. Eine erschöpfende Diskussion dieser Zusammenhänge und insbesondere eine theoretische Auswertung wird aber erst möglich sein, wenn für den normalen Kathodenfall ebenfalls wirklich zuverlässige Messungen in größerem Umfang vorliegen; wir beabsichtigen, solche nach der „Methode der behinderten Entladungen", die Sonden nicht benötigt und deshalb allein für unsere Zwecke tauglich sein wird, im Anschluß an diese Arbeit vorzunehmen.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht vor allem hervor, daß die Verhältnisse wesentlich verwickelter liegen, als man bisher dachte. Daß die Stromdichte in hohem Maß vom Kathodenmaterial und vom Gas abhängt, war natürlich längst bekannt, nicht aber, daß auch die Druckabhängigkeit der Stromdichte in so weiten Grenzen von diesen beiden Faktoren (und insbesondere von der Natur des Gases) abhängt. Es kommt dies in der von uns benutzten Darstellung $i_n = a \cdot p^b$ zum Ausdruck in der Abhängigkeit des Exponenten b, der sich als zwischen den Grenzen 1 und 2 liegend ergab. Die von Holm auf Grund von Ähnlichkeitsbetrachtungen entwickelte Theorie[1]) gibt in der bisherigen einfachen Form hiervon noch keine Rechenschaft. Bei Durchsicht der Holmschen Rechnungen findet man aber, daß es durchaus möglich sein

1) R. Holm, Phys. Ztschr. 17. S. 402. 1916.

dürfte, die Theorie ohne prinzipielle Änderungen so zu erweitern, daß sie der Erklärung dieses Befundes wenigstens qualitativ gewachsen ist. Denn Werte des Exponenten zwischen 1 und 2 kann man, worauf Holm selbst bereits hingewiesen hat, bereits erhalten durch eine weniger grobe Berechnung der Raumladungsintegrale. Sehr viel schwieriger hingegen ist es, eine Zuordnung bestimmter Einzelwerte des Exponenten zu bestimmten Eigenschaften des Kathodenmetalles und des Gases zu begründen. Dies ist quantitativ nur möglich auf Grund einer leistungsfähigen Theorie der Vorgänge im Fallraumgebiet, zu der uns zurzeit wegen der außerordentlichen Kompliziertheit der sich vor der Kathode in der doppelten Trägerlawine abspielenden Prozesse sowohl wie wegen der Unkenntnis der Anregungsfunktionen die nötigen Unterlagen noch fehlen.

Aussichtsreicher könnte es scheinen, von den in der Diskussion unserer Messungen angegebenen Zusammenhängen qualitativer Art (nach dem Schema „je—desto") eine Deutung zu geben. Die früher vermuteten Regeln haben sich zwar auf Grund des nun zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials nicht in voller Allgemeinheit bewährt, es können aber doch gewisse Zusammenhänge schon als erwiesen gelten, die sich mit jenen Regeln zum Teil decken. Wir haben dabei unterschieden zwischen den beiden Fällen: Dasselbe Metall in verschiedenen Gasen (Fall I) und verschiedene Metalle in demselben Gas (Fall II), und es ist nun von besonderem Interesse, daß zwischen diesen beiden Fällen nach unseren Messungen eine offenbar grundsätzliche Verschiedenheit besteht. Es ist nützlich, sich die Verhältnisse vor der Kathode zu veranschaulichen durch ein einfaches schematisches Modell, nach welchem in der Kathodenoberfläche eine Elektronenquelle E und im Glimmsaum bzw. im Beginn des negativen Glimmlichts eine Ionenquelle (Kanalstrahlenquelle) J liegt. Mit der durch diese Vereinfachung gegebenen Näherung und im Anschluß an den in einer früheren Arbeit[1]) eingeführten Begriff der Ausbeute kann man dann die Sachlage einigermaßen übersehen, ohne auf den in seinen quantitativen Einzelheiten noch nicht zu übersehenden Mechanismus der Vorgänge im Fallraumgebiet eingehen zu müssen. Eine außerordentliche weitere Vereinfachung

1) R. Seeliger, Phys. Ztschr. 27, S. 26, 1926.

der Sachlage ist dabei gegeben durch den Umstand, daß im Gebiet des normalen Kathodenfalles die Stromdichte j_n praktisch gleich gesetzt werden kann der Dichte des auf die Kathode zufließenden Ionenstromes, wie man dies wohl mit Sicherheit annehmen darf.[1]) Die Zahl der von einem aus der Kathode ausgetretenen Elektron insgesamt mittelbar und unmittelbar gebildeten und auf die Kathode auffallenden positiven Ionen sei n. Sie befreien aus der Kathode $n \cdot f(V)$ Elektronen, wo V der Kathodenfall ist. Dabei hängt n implizite natürlich ebenfalls ab vom Kathodenfall, außerdem aber von der Natur des Gases; f hängt außer von V noch ab von der Natur des Gases und von der Natur des Kathodenmetalles. Wir wollen dies andeuten durch die Schreibweise $N = n(V, G) \cdot f(V, G, M)$. Im stationären Zustand muß $N = 1$ sein. Ferner können wir aus den Messungen über die Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen entnehmen, daß die Funktion f mit zunehmendem V zunimmt; für die Abhängigkeit der Funktion n von V hingegen steht uns ein ähnlich einfacher Hinweis noch nicht zur Verfügung. Der einfache Ansatz $N = n \cdot f = 1$ liefert nur einen bestimmten, vom Gas und vom Metall abhängenden Wert des Kathodenfalls und führt also nicht zu den normalen und allen anomalen Kathodenfällen. Es ist notwendig, um diese Überbestimmtheit zu vermeiden, ihn zu erweitern durch eine Abhängigkeit der Funktionen n und f von einer zweiten Variabeln, als welche sich im Rahmen unseres Modells die Dunkelraumlänge d darbietet. In unserer symbolischen Schreibweise stellen sich dann die beiden obengenannten Fälle dar in der Form:

$$(1)\quad \begin{cases} \text{Fall I:} \\ n(V_1, d_1, G_1) \cdot f(V_1, d_1, G_1) = n(V_2, d_2, G_2) \cdot f(V_2, d_2, G_2) = 1, \\ \text{Fall II:} \\ n(V_1, d_1) \quad \cdot f(V_1, d_1, M_1) = n(V_2, d_2) \quad \cdot f(V_2, d_2, M_2) = 1, \end{cases}$$

woraus die grundsätzliche Verschiedenheit dieser beiden Fälle nun deutlich hervorgeht. Man darf nun natürlich die hier als die sinngemäße Rechengröße eingeführte spezifische Ionenstromdichte n pro ein ausgehendes Elektron nicht verwechseln mit der Ionenstromdichte pro Quadratzentimeter bzw. mit der mit ihr praktisch übereinstimmenden Stromdichte j. Diese

1) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. 37. S. 880. 1926.

ergibt sich vielmehr erst aus Raumladungsbetrachtungen und diese führen zu einer Beziehung von der Form:

$$V_{1,2} = V(d_{1,2}, j_{1,2}). \tag{2}$$

Gl. 1 und Gl. 2 führen dann durch Elimination von d zu einer Beziehung zwischen V und j bzw. durch Elimination von V zu einer Beziehung zwischen d und j. Mehr läßt sich ohne die Einführung weiterer Annahmen nicht sagen, aber man erkennt nun deutlich, in welcher Richtung solche Annahmen liegen müßten. Man erkennt aber ferner, daß die Existenz des normalen Kathodenfalls und das Hehlsche Gesetz im Rahmen einer nach dem obigen Schema aufgebauten Theorie keine Erklärung finden kann, sondern daß noch ein gänzlich neues Moment dazu kommen muß. Ein solches wäre etwa, wie von dem einen von uns a. a. O. ausgeführt wurde, die elektrostatische Wirkung der im Fallraumgebiet angesammelten positiven Raumladung auf die Trägerbahnen in den Randbezirken der unvollständigen Kathodenbedeckung. Nach Vollendung einiger noch notwendiger Versuche werden wir hierauf und auf den Ausbau des obigen allgemeinen Schemas zurückkommen.

Der Notgemeinschaft verdanken wir die Beschaffung der Hochspannungsbatterie, der Helmholtzgesellschaft die Mittel zur Beschaffung eines Milliamperemeters und der Linde-Eismaschinengesellschaft die Überlassung größerer Mengen reinen Neons. Wir möchten auch hier dafür unseren verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

Greifswald, Mai 1927.

(Eingegangen 7. Mai 1927)

5. *Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion;*

II. Mitteilung:

Bestimmung der Ionisierungszahlen $\alpha-\beta$ und $(n_1 v)_0$ aus der Elektrodenfunktion;

von Fr. Klingelfuss

In der kürzlich in diesen Annalen veröffentlichten Mitteilung[1]) wurde gezeigt, wie sich das Funkenpotential als Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ darstellen läßt durch die Summe einer linearen Funktion der Schlagweite und einer Elektrodenfunktion, die oberhalb einer bestimmten Schlagweite δ, die wir mit δ_g bezeichnet haben, konstant ist, aber unterhalb derselben sich nach einer Exponentialgleichung ändert. Die Koeffizienten in der Exponentialgleichung (19) a. a. O. b und α wurden entweder aus zwei Schlagweiten (Spathsche Basis Tab. 6 a. a. O.) oder indem die eine Schlagweite $\delta = 0$ gesetzt wurde (Tab. 4 und 9) bestimmt. Als zweite Schlagweite wurde aus Gründen, die angegeben sind, $\delta = 1$ cm benutzt. In beiden Fällen ändern sich die Werte von b und α mit dem Kugeldurchmesser (mán vgl. Tab. 6 und 9). Eine solche Änderung ist mit der Theorie der Ionenleitung in Gasen aber nicht recht in Einklang zu bringen.

Das führte zu dem Versuch, die Koeffizienten für den Kugeldurchmesser $D = 75$ cm (aus Tab. 9) unverändert für alle Kugeldurchmesser in die Rechnung einzusetzen. Die Gleichung (19) erhält dadurch die Form in (19a) a. a. O.

Bei den hiernach berechneten Zahlen fällt besonders auf, daß die Reihe von $D = 25$ cm kleinere Differenzen zwischen Rechnung und Experiment aufweist, als die Rechnung mit den

1) Fr. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 82. S. 275. 1927.

aus $D = 25$ cm bestimmten Koeffizienten (man vgl. Tab. 12), daß aber mit abnehmendem Kugeldurchmesser die Differenzen zunehmen. Es ergab sich dann ferner, daß für $\delta = 1$ cm die Spannungen im Gegensatz zu den Angaben in Taf. I R—S (6) a. a. O. mit dem Kugeldurchmesser abnehmen (vgl. Tab. 11). Die bestehenden Unstimmigkeiten, mit denen wir uns beschäftigen mußten, bringen in die Bestimmung der Koeffizienten b und α über den oben angedeuteten Weg eine Unsicherheit.

Die nachfolgende Überlegung entbindet nun von der Benutzung einer Schlagweite zur Bestimmung der Koeffizienten. Es lassen sich danach dieselben direkt aus der Elektrodenfunktion bestimmen. Der Grundgedanke geht aus der Theorie der Ionenleitung in Gasen (Townsendsche Theorie) hervor.

Der besseren Übersicht wegen wiederholen wir einige Gleichungen, wobei sich die vorgesetzten Nummern bis (27) auf die erste Mitteilung a. a. O. beziehen.

Für Schlagweiten $\delta \leqq \delta_a$ lautete unser Ansatz:

(1) $$V_s = V_i - V_d,$$

worin bedeuten:

(4) $$V_i = a\delta + k + nD,$$

(19) $$V_d = b\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) \cdot e^{\alpha\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)}.$$

Wir haben

(15) $$k + nD - V_d = \mathfrak{S} - V_d = Q$$

in diesen Gleichungen als die Elektrodenfunktion bezeichnet, so daß sich die Gleichung (1) auch schreiben läßt:

(16) $$V_s = a\delta + Q.$$

Der Ausdruck für die Elektrodenfunktion lautet demnach:

(15a) $$Q = k + nD - b\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) \cdot e^{\alpha\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)}.$$

In dieser Gleichung sollen nun die Koeffizienten b und α aus der Elektrodenfunktion $Q = 0$ bestimmt werden.

Setzen wir in (15a) $D = 0$ und $\delta = 0$, so geht die Gleichung über in

(15b) $$Q_0 = k - b' e^{\alpha},$$

für $\delta = 0$ wird aber nach Gleichung (16) auch $Q = 0$ [vgl. auch (17) a. a. O.]. Daher können wir schreiben:

$$k = b' e^{\alpha}. \tag{29}$$

Hierin bedeutet

$$b' = b \frac{\delta_0}{\delta_a}. \tag{29a}$$

Mit δ_0 bezeichneten wir das δ_a für das Elektrodenpaar Spitze–Platte $D = 0$ an einem Induktorium.

Nach der Gleichung (27) a. a. O. können wir auch schreiben, wenn wir die Koeffizienten γ und ε, die wir als die Ladungen erkannt haben, vernachlässigen,

$$\text{für } b = n_1 v \quad \text{und für} \quad \alpha = \alpha - \beta,$$

und schreiben wir für $b' = (n_1 v)_0$ und setzen das in (29) ein, so erhalten wir

$$k = (n_1 v)_0 \cdot e^{\alpha - \beta}. \tag{29b}$$

Nun ist aber nach Townsend n_1 die Anzahl der negativen Träger in einem Kubikzentimeter des Gases und v deren Geschwindigkeit. Findet keine Fremdionisierung statt, so müssen die Träger selbständig ionisiert werden.

Die Anzahl der Träger in der Raumeinheit zur Zeit t ist dann gleich der Anzahl der in der sehr kleinen Zeit $t - t_0$ erzeugten Träger, d. h. es ist

$$e^{\alpha - \beta} = (n_1 v)_0,$$

dann wird in (29b)

$$k = (n_1 v)_0^2$$

und daraus

$$(n_1 v)_0 = b' = \sqrt{k}.$$

Setzen wir für b' den Ausdruck nach (29a), so erhalten wir

$$b = \frac{\sqrt{k}}{\delta_0} \cdot \delta_a. \tag{30}$$

Ebenso wird dann $e^{\alpha - \beta} = \sqrt{k} = e^{\alpha}$ unserer Gleichung (29). Wir erhalten daraus

$$\alpha = \frac{\log \sqrt{k}}{\log e} = \ln b'. \tag{31}$$

Setzen wir nun die Ausdrücke nach (30) und (31) für b und α in (19) ein, so lautet die Gleichung

$$V_a = \frac{\sqrt{\varkappa}}{\delta_0} \cdot \delta_a \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) \cdot e^{\frac{\log \sqrt{k}}{\log e}\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)}$$

oder

$$\log V_d = \log\left[\frac{\sqrt{k}}{\delta_0}(\delta_a - \delta)\right] + \frac{\log\sqrt{k}}{\log e}\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)\log e$$

und schließlich

$$\log V_d = \log\left[\frac{\sqrt{k}}{\delta_0}(\delta_a - \delta)\right] + \frac{\log\sqrt{k}}{\delta_a}(\delta_a - \delta). \tag{19b}$$

Diese Gleichung stimmt überein mit unserer Gleichung (19a) a. a. O. für $g = \frac{\sqrt{k}}{\delta_0}$ und für $\alpha' = \frac{\log\sqrt{k}}{\log e}$ gesetzt. Aus Messungen der Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ am Induktorium mit dem Elektrodenpaar Spitze–Platte[1]), wofür wir $D = 0$ und $\delta_a = \delta_0$ setzten, erhielten wir $k = 10\,a$ und durch Vergleich mit λ_{min} eines Röntgenspektrums $a = 4{,}0416$; ferner durch Herbeiziehung einer Messung mit Kugeln bei einer Schlagweite δ_a das $\delta_0 = 4{,}11$ cm und

$$\delta_a = 1{,}4356\,D + 4{,}11 \text{ cm}. \tag{10}$$

Daraus ergibt sich $\frac{\sqrt{k}}{\delta_0} = 1{,}5468$, $\log\sqrt{k} = 0{,}8032767$.

Setzt man diese Werte für $\frac{\sqrt{k}}{\delta_0}$ und $\log\sqrt{k}$ ein, so lautet die Gleichung

$$\log V_d = \log[1{,}5468\,(\delta_a - \delta)] + \frac{0{,}8032767}{\delta_a}(\delta_a - \delta). \tag{19c}$$

Die nach $b = \frac{\sqrt{k}}{\delta_0} \cdot \delta_a$ und $\alpha = \frac{\log\sqrt{k}}{\log e}$ berechneten numerischen Werte ergeben $\alpha = 1{,}849613$,

und für den Kugeldurchmesser $D = 25$; $b = 61{,}872$,

„ „ „ „ $D = 75$; $b = 172{,}9013$.

Der neue Wert für α liegt zwischen den Zahlen, die aus den beiden Schlagweiten $\delta = 0$; $V_0 = 0$ und $\delta = 1$ cm; $V_0 = 31{,}55$ KV für $D = 25$ und $D = 75$ berechnet und in Tab. 9 angegeben sind, während der neue Wert für b sich für $D = 25$ etwas höher, für $D = 75$ etwas niedriger als die bezügliche Zahl der Tab. 9 ergibt. Die nach der Gleichung (19a) unter Einsetzung der Faktoren b und α für $D = 75$ der Tab. 9 berechnete Kurve für $D = 25$ cm kam dadurch der gemessenen etwas näher (vgl. Tab. 12). Aber die Bestimmung der Konstanten

1) Hierüber wird im Festbande der Naturf. Ges. in Basel 1927 ausführlich berichtet.

aus einer gemessenen Schlagweite ($\delta = 1$ cm, $V_s = 31{,}55$ gesetzt) ergab eben doch nur einen unsichern Wert, weil die Spannung für $\delta = 1$ cm mit dem Kugeldurchmesser sich ändert. Berechnet man nach $V_s = V_l - V_d$ die Spannung unter Einsetzung von V_d nach (19c), so wird für $D = 75$; $V_s = 31{,}973$ KV und für $D = 25$; $V_s = 31{,}28$ KV.

Berechnen wir zur vorläufigen Überprüfung der Gleichung (19c) z. B. für $D = 25$ cm, dessen $\delta_d = 40$ cm ist, das V_d bzw. V_s für $\delta = 30$ cm, also für $\delta_d - \delta = 10$, so ergibt sich:

$$\log V_d = \log 15{,}468 + 0{,}2008192$$
$$= 1{,}1894343 + 0{,}2008192 = 1{,}3902534,$$

daraus

$$V_d = 24{,}5614$$

und nach

(1) $$V_s = V_l - V_d,$$

wo (4a)

$$V_l = 4{,}0416\,\delta + 40{,}416 + 14{,}12\,D$$

ist, wird

$$V_s = 490{,}1 \text{ KV},$$

gegenüber 492 KV nach Peek [vgl. Taf. I *R—S* (6) a. a. O.] Die Differenz beträgt nur 0,4 Proz.

Berechnet man nun in gleicher Weise die V_d bzw. V_s für Kugeln von $D = 25$ cm für die übrigen Schlagweiten der Taf. I *R—S* von $\delta = 1$ cm bis $\delta = 40$ cm, so zeigt sich für die ganze Reihe eine überraschende Annäherung an die von Peek gemessenen Zahlen. In der Tab. 13 sind diese Zahlen einander gegenübergestellt. Für die Schlagweiten $\delta < 1$ cm sind die Spannungen nicht berechnet; sie fallen, wie bei den früheren Berechnungen nach der Gleichung (20), kleiner aus als die Zahlen in der Taf. I *R—S*. Die möglichen Ursachen dafür sind in der ersten Mitteilung angedeutet worden.

Die somit aus der Elektrodenfunktion, die für $D = 0$ und $\delta = 0$ übergeht in $Q_0 = k - b' \cdot e^{\alpha}$, für $Q_0 = 0$ gesetzt, sich ergebenden Koeffizienten $b = \frac{\sqrt{k}}{\delta_0} \cdot \delta_0$ und $\alpha = \frac{\log \sqrt{k}}{\log e}$ in die Gleichung (19) bzw. (20) eingesetzt, bestätigen sich für die von Peek gemessene Reihe für $D = 25$ cm. Damit muß sich aber auch bestätigen, daß die Bedingung für das Zustande-

Tabelle 13

Für $D = 25$ cm; V_d berechnet nach (19c); $V_r = V_l - V_d$ KV

δ cm	V_d berechnet	V gemessen von Peek	Δ	Δ %
1	31,28	31,8	−0,52	−1,68
2	61	60,5	+0,5	+0,8
3	88,83	87,8	+1,03	+1,2
4	115,35	113,5	+1,85	+1,6
5	140,5	138	+2,5	+1,78
6	164,33	162	+2,33	+1,4
7	186,93	185	+1,93	+1
8	208,38	205	+3,38	+1,6
9	228,78	227	+1,78	+0,76
10	248,04	247	+1,04	+0,42
11	266,4	266	+0,4	+0,15
12	283,8	283	+0,8	+0,3
13	300,4	300	+0,4	+0,13
14	316,17	316	+0,17	—
15	331,18	331	+0,18	—
17,5	365,64	367	−1,36	−0,37
20	396,2	398	−1,8	−0,45
22,5	423,55	424	−0,45	−0,1
25	448	451	−3	−0,7
30	490,1	492	−1,9	−0,4
40	555	555	—	—

kommen einer selbständigen Entladung (ohne Fremdionisierung) $(n_1 v)_0 = e^{\alpha - \beta}$ oder $k = b' \cdot e^{\ln b'}$ ist.

Die Lösung ist physikalisch höchst interessant. Aber auch für die Praxis ist eine auf physikalischer Grundlage aufgebaute Theorie für das Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck nicht ohne Bedeutung, in einer Zeit, in der für die Erzeugung und Fortleitung elektrischer Energie immer höhere Spannungen angestrebt werden.

Es ist nun nicht zu erwarten, daß auch für die übrigen Kugeldurchmesser ($D < 25$ cm) der Taf. I R—δ Experiment und Rechnung eine ebenso gute Annäherung zeigen, wie bei $D = 25$ cm. Schon in der ersten Mitteilung wurde darauf hingewiesen, daß die Differenzen mit abnehmendem Kugeldurchmesser größer werden, sobald die Rechnung mit konstant gesetzten Koeffizienten b und α nach der Gleichung (19a)

durchgeführt wird. Einige der Ursachen, die hierfür in Berücksichtigung gezogen werden sollten, wurden daselbst besprochen. In Betracht zu ziehen ist aber auch, daß bei der Bestimmung der Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ mit Wechselstromtransformatoren die Hochspannung aus der primären Effektivspannung berechnet wird. Für das Funkenpotential ist diese mit dem Scheitelfaktor zu multiplizieren. Ein Fehler in der Bestimmung des Scheitelfaktors kann die Ursache einer Reihe von Differenzen zwischen den gemessenen und den nach unserer Gleichung (19b) bzw. (20) berechneten Funkenpotentiale sein. So ergibt z. B. die Rechnung für die ebenfalls von Peek gemessene Reihe von $D = 75$ cm (vgl. Tab. 14) von $\delta = 30$ cm (707 KV) bis $\delta = 97$ cm (1414 KV), worüber sich Angaben bei Schumann (2) finden, eine mittlere Differenz von +2,7 Proz. zwischen Rechnung und Experiment. Würde hier der Scheitelfaktor um 2,7 Proz. höher eingesetzt (z. B. statt $\sqrt{2}$ der Wert $1{,}414\left(1+\frac{2{,}7}{100}\right) = 1{,}452$), so würden die Differenzen zwischen +0,7 Proz. und −0,6 Proz. liegen, d. h. die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung praktisch vollkommen sein. Hier liegt also die Vermutung nahe, die Differenzen möchten aus der um 2,7 Proz. zu niedrig berechneten Scheitelspannung herrühren. Eine solche Differenz kann z. B. daher rühren, daß ein auf der Primärseite bestimmter Scheitelfaktor nicht unter allen Umständen auch für die Hochspannungsseite (bei offenen Transformatoren) gelten muß.

Tabelle 14

$D = 75$ cm

δ =	30	38,4	49	60	75	97 cm
V_s =	781	872	1023	1153	1298	1462 KV
V Peek gemessen =	707	849	990	1130	1272	1414 KV
Δ%	+3,3	+2,6	+3	+2	+2	+3,3

Mittel Δ% +2,7.

Da es nicht ohne Interesse ist, einen Vergleich zwischen den in Taf. I *R—S* angegebenen Zahlen der Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ mit den sich nach unserer Formel ergebenden Zahlen anstellen

zu können, wurde die Tab. 15 für die in der Taf. I *R–S*[1]) angegebenen Kugeldurchmesser für die Schlagweiten zwischen $\delta = 1$ cm und $\delta_a = 1{,}4356\,D + 4{,}11$ berechnet.

Obwohl die Differenzen in den beiden Tabellen z. T. recht hoch scheinen, ist es doch interessant festzustellen, daß sich für alle Kugeldurchmesser Zahlen finden lassen, die zwischen Experiment und Rechnung sich auf $\leqq 2$ Proz. nähern, wie nachfolgende Gegenüberstellung zeigt:

D	2	5	6,25	7,5	10	12,5	15 cm
δ	3	10	10	14	17	20	17,5 cm
nach Tab. 15	63,1	149	161,7	201,4	247,7	294	300,3
nach Taf. I *R–S*	64,2	150	165	203	252	299	304
Δ	−1,1	−1	−3,3	−1,6	−4,3	−5	−3,7
Δ %	−1,7	−0,66	−2,0	−0,8	−1,7	−1,7	−1,2

In der ganzen Tab. 15 zeigen sich die Differenzen von $D = 2$ bis $D = 15$ cm negativ, mit Ausnahme von zwei Zahlen bei $D = 2$ cm für $\delta = 4$ und 5 cm, wo die Differenzen positiv werden.

Günther-Schulze (3) a. a. O. S. 66 hat eine von Töpler zusammengestellte Tabelle auf Scheitelwerte umgerechnet. Es sind daselbst (Tab. XII) Meßreihen von Weicker, Töpler, Estorff, Villard und Abraham und außerdem die von Peek für $D = 25$ cm zusammengestellt. In derjenigen von Weicker für $D = 15$ cm stimmen die Spannungen für $\delta = 2$ cm bis 11 cm mit den in unserer Tab. 15 berechneten Spannungen mehrfach überein. Auch für andere Kugeldurchmesser nähern sich die Zahlen denjenigen der Tab. 15 teilweise vollkommen und im Übrigen meist besser als die Mittelwerte der Tafel I *R-S*. Unter den Zahlen der Tabelle von Günther-Schulze befinden sich auch solche, welche die bezüglichen Spannungen niedriger angeben als die in Tab. 15 berechneten.

Bei einer experimentellen Nachprüfung würde es genügen, für ein gegebenes Kugelpaar bei einer oder zwei Schlagweiten, die zweckmäßig in der Nähe von $\delta_a/2$ liegen müßten, das

1) W. A. Roth u. K. Scheel, Konstanten der Atomphysik S. 98, Berlin, Springer 1923.

Tabelle 15

$V_s = a\,\delta + Q$ KV; $Q = k + n\,D - V_d$; V_d berechnet nach (19c).

D =	2	5	6,25	7,5	10	12,5	15	25 cm
δ_a =	6,9812	11,2880	13,0825	14,877	18,466	22,055	25,644	40,000 cm
δ = 1	27,571	29,180	29,559	29,851	30,274	30,567	30,788	31,279
2	47,904	53,287	54,611	55,649	57,174	58,240	59,027	60,832
3	63,099	73,290	75,916	78,008	81,128	83,342	84,995	88,827
4	74,663	89,971	94,097	97,433	102,490	106,135	108,886	115,353
5	83,684	103,971	109,677	114,361	121,574	126,855	130,882	140,494
6	90,937	115,811	123,097	129,165	138,655	145,712	151,153	164,329
7	96,840	125,916	134,725	142,165	153,980	162,899	169,850	186,933
8		134,632	144,871	153,686	167,765	178,590	187,114	208,876
9		142,242	153,794	163,814	180,201	192,988	203,074	228,726
10		148,972	161,710	172,899	191,456	206,086	217,847	248,046
11		155,007	168,799	181,062	201,679	218,159	231,540	266,396
12			175,714	188,451	211,002	229,271	244,253	283,882
13			181,077	195,190	219,589	239,526	256,073	300,408
14				201,386	227,393	249,015	267,085	316,173
15					234,654	257,821	277,368	331,177
16					241,398	266,019	286,974	345,468
17					247,697	273,676	295,982	359,074
17,5					250,698	277,321	300,278	365,639
20						293,971	319,982	396,247
22,5							337,051	423,552
25							352,213	448,031
30								490,103
40								555,0

Funkenpotential sorgfältig zu bestimmen, um zu konstatieren, ob die Kurve für den betreffenden Kugeldurchmesser mit der nach der Gleichung (19c) bzw. (20) berechneten Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ übereinstimmt. Dabei wäre u. a. besonders auf die Bestimmung des Scheitelfaktors auf der Hochspannungsseite, sowie auf den Durchmesser und die Vollkommenheit der benutzten Kugeln zu achten. Die Formel ist auf kleine Differenzen in dieser Hinsicht sehr empfindlich.

Sollte sich dann trotzdem eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung nicht herausstellen, so würde das bedeuten, daß die numerischen Werte der Koeffizienten und Konstanten der Gleichung (20) einer Korrektur unterzogen werden müßten.

Zusammenfassung

Die Koeffizienten in der Exponentialgleichung für die Darstellung des Funkenpotentials werden aus der Elektrodenfunktion $Q = 0$ bestimmt, unter der Annahme, daß für das Zustandekommen der selbständigen Entladung die in der Raumeinheit zur Zeit t vorhandenen Träger gleich der Anzahl der in der sehr kleinen Zeit $t - t_0$ pro Raumeinheit erzeugten Träger seien. Die damit berechneten Spannungen als Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ stimmen für Kugeln von 25 cm mit den Messungen von Peek von 1 cm bis 40 cm Schlagweite fast vollkommen überein. Abweichungen des Experimentes von der Rechnung bei andern Kugeln sind auf ihre Ursache hin zu prüfen.

Basel, 7. Mai 1927.

(Eingegangen 9. Mai 1927)

6. *Über die durch einen Prismensatz erzeugten Interferenzstreifen;* von *Carl Hummel*[1]

(Hierzu Tafel VII)

§ 1. Übersicht über Interferenzeinrichtungen zur Untersuchung der Feinstruktur von Spektrallinien

Beobachtbare Interferenzerscheinungen erhält man durch Zusammenwirken zweier Strahlenbündel, deren Quelle in demselben leuchtenden Elementarteilchen liegt, und die kohärent genannt werden. Die beiden Bündel können in verschiedenen Richtungen von dem Elementarteilchen ausgehen, sich getrennt durch Linsen und Blenden hindurch fortpflanzen und vereint auf Netzhaut oder photographische Platte wirken. Man kann diesen Vorgang als *Teilung der durchstrahlten Fläche* bezeichnen. Bei Anordnungen dieser Art ist eine sehr geringe Breite der strahlenden Fläche oder eine Begrenzung des noch ungeteilten Strahlenbündels durch einen Spalt erforderlich. — Die beiden interferierenden Bündel können auch aus einem Strahlenbündel erzeugt werden, z. B. mit Hilfe einer Trennungsebene zwischen zwei Stoffen, an der das eine Bündel zurückgeworfen, von der das andere hindurchgelassen wird. Die Wiedervereinigung kann dadurch geschehen, daß eins der Bündel oder daß beide Bündel nochmals reflektiert werden, so daß sie sich in der Beobachtungsebene wieder durchdringen. Dieser Vorgang läßt sich als *Teilung der Amplitude* bezeichnen. Bei diesem Verfahren zur Erzeugung von Interferenzen darf eine breite strahlende Fläche benutzt werden.

Von besonderem Interesse sind Anordnungen, in denen nicht nur zwei, sondern mehrere Bündel interferieren, weil dadurch nicht nur breite und weiche, sondern scharfe Interferenzstreifen erzeugt werden können.

1) Berl. Diss. 1927.

1. Das Fraunhofersche Beugungsgitter ist das wichtigste Mittel, solche Vorgänge zu verwirklichen. Ähnlich wirkende Anordnungen haben:

2. Pérot-Fabry in ihrem durchlässig versilberten Plattenpaar,

3. Lummer-Gehrcke in ihrer fast streifend getroffenen Glasplatte, ferner

4. Michelson in seinem Stufenspektroskop geschaffen. In der Wirkungsweise dem Stufenspektroskop am ähnlichsten sind die von

5. Martens angegebenen Prismensätze[1]) (vgl. Fig. 1 und 5). Die Vorrichtungen unter 1., 4. und 5. erzeugen die verschiedenen, später interferierenden Bündel durch Teilung der bestrahlten (bzw. einer zurückwerfenden) Fläche, die Anordnungen 2. und 3. erzeugen die verschiedenen Bündel durch Teilung der Amplitude. Die Anordnungen 2., 3., 4. und 5. unterscheiden sich von dem Beugungsgitter 1. durch geringere Zahl und größeren Gangunterschied der interferierenden Bündel. Die Bedeutung der hohen Gangunterschiede liegt darin, daß schon eine sehr geringe Änderung der Wellenlänge die Maxima merklich verschiebt.

Bei der Anordnung 2. ist die Verteilung der Beleuchtung in der Beobachtungsebene unabhängig von der sehr beträchtlichen Größe der Fläche, an der die Amplitudenteilung stattfindet. — Bei der Anordnung 3. geschieht, wie M. v. Laue gezeigt hat, die Amplitudenteilung an praktisch nicht begrenzten Flächen; dagegen erfährt das später (der Amplitude nach) geteilte Bündel beim Eintritt in die planparallele Glasplatte eine einmalige Begrenzung durch ein aufgekittetes Prisma. Bei ausgedehnter strahlender Fläche ist die Verteilung der Beleuchtung in der Beobachtungsebene so, wie es die einfache (die Begrenzung des eintretenden Bündels nicht berücksichtigende) Wellentheorie verlangt. — Bei den Vorrichtungen 1., 4. und dem zu 5. gehörenden Säulenprismensatz ist, wie in § 2 dargelegt wird, die Beleuchtung der Beobachtungsebene durch Maxima gekennzeichnet, deren Lage (bei einer bestimmten Wellenlänge) im wesentlichen von der Periode der Teilung der durchstrahlten Fläche ab-

1) Vorgetragen in der Dtsch. Phys. Ges. am 10. März 1923. D.R.P. Nr. 389529 vom 10. März 1923.

hängt, deren Intensitätsverhältnis durch die Art der Einteilung einer Periode bestimmt wird.

Die Interferenzeinrichtungen 2., 3. und 4. erfordern viel durchlässigen Stoff, sie sind daher praktisch auf die Verwendung von Glas angewiesen und auf die Untersuchung des sichtbaren Spektralgebietes beschränkt. Von dieser Beschränkung sind die Prismensätze 5. frei, da die kleinen Prismen aus Kristallen hergestellt werden können, die für ultraviolette, sichtbare und ultrarote Strahlen durchlässig sind. Die Prismensätze sind noch in einer anderen Hinsicht ausgezeichnet, nämlich dadurch, daß die einzelnen interferierenden Bündel alle von gleicher Amplitude sind. Hierdurch erhalten die Streifen maximale Schärfe. Ferner besteht bei den Prismensätzen die Möglichkeit, den Gangunterschied innerhalb weiter Grenzen durch einfache Drehung der unveränderlichen Apparatur zu variieren.

Die vorliegende Arbeit entwickelt die Theorie eines als vollkommen vorausgesetzten Prismensatzes und zwar eines Plattenprismensatzes und eines Säulenprismensatzes. Zur Bestätigung der Theorie sind Beobachtungen angestellt außer an einem Fraunhoferschen Gitter an zwei (aus je zwei Elementen gebildeten) Prismensätzen beider Arten. Messungen sind nur an einem Plattenprismensatz ausgeführt. Sodann wird ein Verfahren ermittelt, welches geeignet erscheint, mehr als zwei Prismen in Säulenanordnung so zu justieren, daß ein vollkommener Säulenprismensatz entsteht. Somit stellt das folgende die unerläßliche Vorarbeit für die Herstellung eines brauchbaren Prismensatzes dar.

I. Die verschiedenen Formen der Prismensätze und ihre Wirkungsweise

§ 2. Vergleich zwischen den Interferenzerscheinungen beim Gitter und beim Säulenprismensatz

1. In Fig. 1 wird sinnfällig gezeigt, wie zwei Strahlen, die an periodisch wiederholten Stellen eines einfachen Martensschen Säulenprismensatzes hindurchtreten, große Gangunterschiede erhalten. Bei diesem Prismensatze ist eine Anzahl (M) von gleichen Prismen so aufgestellt, daß die Prismenflächen zur Hälfte einer, zur Hälfte einer zweiten Ebene parallel sind, die Prismenkanten in einer Ebene (K) liegen,

und die Kantenabstände (gemessen in einer zu K senkrechten Ebene, dem Hauptschnitt) einander gleich sind. Die Kantenabstände werden als Periode S bezeichnet.

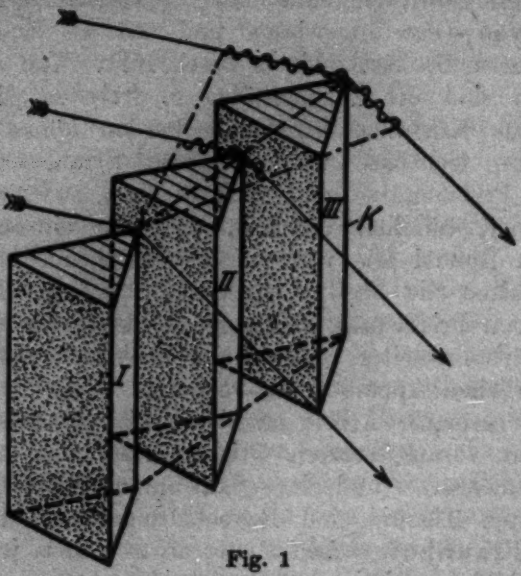


Fig. 1

2. Die Interferenzerscheinungen beim Säulenprismensatz sind denjenigen beim Beugungsgitter in wesentlichen Punkten sehr ähnlich. Deshalb wird im folgenden zunächst eine von der üblichen Form der Darstellung abweichende Schilderung des Sachverhalts beim Gitter gegeben.

In Fig. 2 falle eine (die Strahlen 1′ bis 6′ enthaltende) ebene Welle auf ein Stück eines Gitters. Die unabgelenkt hindurchtretenden Strahlen pflanzen sich in der Richtung 1″ bzw. 2″ usw. fort. Alle in Fig. 2 gezeichneten Strahlen sollen in der senkrecht zur Gitterebene liegenden Zeichnungsebene verlaufen, ferner sollen diejenigen mit verschiedener Ziffer, aber sonst gleicher Kennzeichnung untereinander parallel sein.

Für die unabgelenkten Strahlen gilt zweierlei: α) Alle innerhalb einer Lücke verlaufenden Strahlen haben den Gangunterschied 0 gegeneinander. Insbesondere ist der „innere Gangunterschied“ (G_a) zwischen den Randstrahlen (z. B. 1″ und 2″) einer Lücke $(a) = 0$. β) Von den Strahlen, die zwei

benachbarten Perioden angehören, ordnen wir diejenigen einander zu, deren Durchstoßungspunkte mit der Gitterebene den Abstand von einer Periode haben. Für ein unabgelenktes Strahlenpaar (z. B. 1″ und 3′) ist der Gangunterschied („äußerer Gangunterschied“ G) $= 0$.

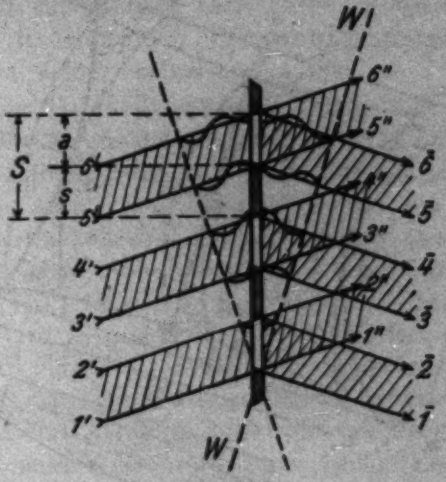


Fig. 2

Wegen des gleichzeitigen Verschwindens von G_a und G tritt in der durch 1″ repräsentierten Richtung ein wirkliches Helligkeitsmaximum auf.

Ferner sind in Fig. 2 Strahlen ($\bar{1}$ bis $\bar{6}$) betrachtet, die eine Ablenkung am Gitter erfahren haben, und zwar eine derartige, daß der äußere Gangunterschied (bis zu einer Ebene WW) gleich einer Wellenlänge, d. h. daß $G = 1 \cdot \lambda$ ist. Der innere Gangunterschied G_a ist nicht mehr $= 0$, aber noch so klein (bei $s = a = {}^1/_2 S$ ist $G_a = \lambda/2$), daß die durch zwei Faktoren bestimmte Helligkeit erheblich ist. Wegen dieses Sachverhaltes tritt in der Richtung $\bar{1}$ ein Nebenmaximum der Intensität auf.

3. Fig. 3a stellt im wesentlichen einen vergrößerten Ausschnitt der Fig. 2 dar. Nur ist hier die Ziffer 3 der Fig. 2 überall durch die Ziffer 2 ersetzt. Bei in Richtung 1′ (2′) einfallender Welle wird für die Strahlen 1″ und 2″ der äußere Gangunterschied ($G = Q' P_2 - P_1 Q'') = 0$. Das Verschwinden tritt auch dann ein, wenn Beugung z. B. in Richtung des Strahles 1‴

(bzw. des dazu parallelen 2‴) stattfindet. 1‴ liegt außerhalb der Zeichnungsebene auf einem Kegelmantel mit der Spitze in P_1. Dieser ist durch Rotation von 1″ um die Periode

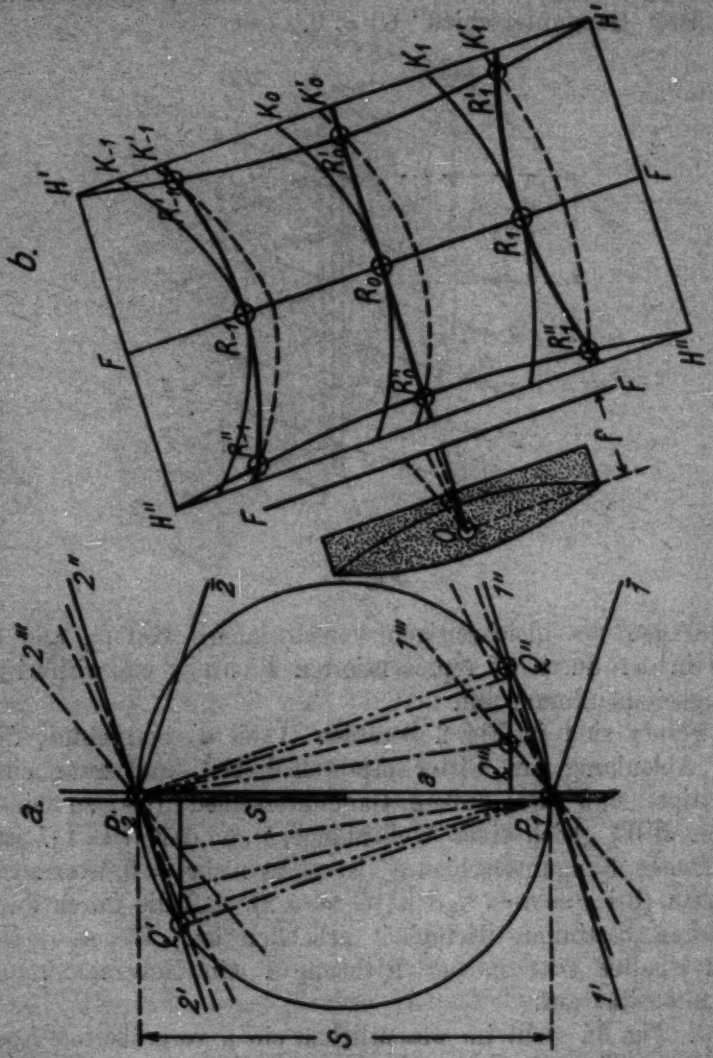


Fig. 8

$P_1 P_2 = S$ als Achse entstanden. Das Verschwinden des äußeren Gangunterschiedes in beiden Fällen beruht auf der Gleichheit von $P_1 Q''$ und $P_1 Q'''$. Q''' ist der Schnittpunkt von 1‴ mit derjenigen Kugeloberfläche, deren Durchmesser $P_1 P_2$

ist. Das für 1″ und 1‴ Gesagte gilt für alle durch P_1 gehenden in der rechten Kegelmantelhälfte liegenden Richtungen, d. h. alle diese Richtungen sind in bezug auf den äußeren Gangunterschied äquivalent. Der Strahl 2′ erzeugt durch Rotation um die Periode S als Achse einen Kegelmantel mit der Spitze P_2 und der Öffnung nach unten. Alle in der linken Hälfte dieses Kegelmantels liegenden Richtungen sind ebenfalls im obigen Sinne äquivalent.

Der äußere Gangunterschied ist nicht mehr = 0, wenn die austretenden Strahlen bei festgehaltener Einfallsrichtung 1′ die Richtung $\bar{1}$ (bzw. $\bar{2}$) haben. Auch hier läßt sich in der bisherigen Weise durch Rotation von $\bar{1}$ um die Periode eine Kegelmantelhälfte konstruieren, auf welcher sämtliche Strahlrichtungen in bezug auf den äußeren Gangunterschied äquivalent sind. Faßt man also zwei beliebige dieser rechts und links vom Gitter liegenden Kegelmantelhälften ins Auge und wählt man in jeder von ihnen eine beliebige Richtung, so haben die beiden zugehörigen Parallelstrahlenbündel den gleichen äußeren Gangunterschied wie bei jeder anderen derartigen Kombination, bei welcher die beiden Kegelmäntel unverändert bleiben.

4. Befindet sich auf der Austrittsseite ein Fernrohrobjektiv mit in der Zeichnungsebene liegender Achse (Fig. 3b), so entspricht jedem Parallelstrahlenbündel ein Punkt der Fernrohrbrennebene. Dieser kann bei günstiger Interferenzlage hell sein. Man findet ihn als Durchstoßungspunkt einer durch den Hauptpunkt 0 des Objektivs parallel zu dem Bündel gelegten Geraden mit der um die Brennweite f von 0 entfernten Brennebene. Um alle derartigen Punkte zu finden, hat man also die auf der Austrittsseite liegenden Kegelmantelhälften parallel zu sich selbst zu verschieben, bis ihre gemeinsame Spitze nach 0 gerät. Die Schnittkurve eines dieser Kegelmäntel mit der Fernrohrbrennebene ist eine Kurve konstanten äußeren Gangunterschiedes G (für einen festen leuchtenden Punkt). In Fig. 3b ist die Brennebene, um ihre Schnittlinie FF mit der Zeichnungsebene gedreht, nochmals dargestellt. FF heiße Haupthorizontale, das Lot auf FF und der Fernrohrachse Hauptvertikale. Entsprechende Definitionen gelten auch für die Kollimatorbrennebene. — Die Hyperbel K_0 in Fig. 3b entspricht dem Kegelmantel, der 1″ und 1‴ enthält. In ihr

ist $G = 0 \cdot \lambda$, wenn die einfallenden Strahlen die Richtung 1′ (2′) oder eine äquivalente Richtung haben. Dann ist $G = 1 \cdot \lambda$ auf der Hyperbel K_1, $G = -1 \cdot \lambda$ auf K_{-1} usw. Liegt jedoch die Richtung der einfallenden Strahlen nicht auf dem durch 2′ bestimmten Kegelmantel, so ist z. B. K_0' eine Kurve nullter Ordnung, K_1' eine solche erster usw. In allen diesen Kurven können je nach der Richtung der einfallenden Strahlung Helligkeitsmaxima auftreten.

Die tatsächliche Helligkeitsverteilung ist nun auch noch in starkem Maße von zwei inneren Gangunterschieden G_a und G_b abhängig. Ist die beugende Öffnung ein Rechteck (oder Parallelogramm) mit den Seiten a und b, so ist der schon erwähnte innere Gangunterschied G_a die optische Wegdifferenz zwischen den beiden durch die Endpunkte von a gehenden Strahlen. Entsprechend ist G_b definiert. G_a bewirkt beim Beugungsbilde nur einer Öffnung die zu b, G_b die zu a parallelen dunklen Streifen. Die Kurven konstanten inneren Gangunterschiedes G_a (bzw. G_b) ergeben sich wie beim äußeren Gangunterschied als Schnittlinien der Fernrohrbrennebene mit gewissen Kegelmänteln. Diese haben die Richtung von a (bzw. von b) zur Rotationsachse.

Es befinde sich in der Kollimatorbrennebene ein leuchtender, schmaler, vertikaler, d. h. senkrecht zum Hauptschnitt des Gitters stehender Spalt. Zu dem auf der Kollimatorachse liegenden Mittelpunkte L desselben gehört das Hyperbelsystem K. Zu einem oberhalb von L gelegenen Spaltpunkte L' gehöre das System K'. Dieses ist auch einem Lichtpunkte L'' zuzuordnen, der von L ebenso weit nach unten entfernt ist, wie L' nach oben. Denn die beiden durch L' bzw. L'' gekennzeichneten Einfallsrichtungen liegen auf der gleichen linken Kegelmantelhälfte, sind also äquivalent. Für den von L ausgehenden Strahl 1′ (2′) verschwindet der innere Gangunterschied G_a in der Richtung 1″ (2″), d. h. im Punkte R_0 der Fernrohrbrennebene. Da ferner für L die Haupthorizontale FF eine Kurve verschwindenden inneren Gangunterschiedes G_b ist (als Schnittkurve des durch Rotation von 1″ um b entstehenden und in eine Ebene ausartenden Kegelmantels mit der Brennebene), so wird in R_0 auch $G_b = 0$. Ist die Höhe b der Gitterlücken sehr groß gegen λ, so wächst G_b sehr schnell längs der Kurve K_0. Auf

ihr ist also im wesentlichen nur die Umgebung von R_0 hell. In R_1 hingegen hat G_a unter allen Umständen noch einen kleinen Wert, so daß auch dort noch merkliche Helligkeit herrscht. G_b nimmt auch auf K_1 sehr schnell zu, so daß nur die Umgebung von R_1 hell ist, aber in geringerem Grade als in R_0 wegen des größeren G_a. Analog liegen die Verhältnisse auf K_{-1}. Die Punktreihe $R_{-1}\,R_0\,R_1$ ist nach beiden Seiten hin fortgesetzt zu denken bis zum völligen Verschwinden der Lichtintensität. Die Helligkeit innerhalb der Strecken $R_0\,R_1$, $R_{-1}\,R_0$ usw. nimmt um so schneller nach der Mitte derselben hin ab, je größer die Anzahl M der austretenden Teilwellen ist. Der leuchtende Punkt L wird also kleine helle Flecke in den Punkten $\ldots R_{-1}\,R_0\,R_1 \ldots$ erzeugen. — Die vom Lichtpunkte L' herrührenden Interferenzflecke liegen nicht mehr auf der Haupthorizontalen FF, sondern in den Schnittpunkten $\ldots R'_{-1}\,R_0'\,R_1' \ldots$ der Kurven $\ldots K'_{-1}\,K_0'\,K_1' \ldots$ mit der Hyperbel H'. Diese ist die Kurve verschwindenden inneren Gangunterschiedes G_b für L'. G_a wird $= 0$ in R_0' und nimmt auch hier nach beiden Seiten zu, die Helligkeit also entsprechend ab. — Der Lichtpunkt L'' schließlich erzeugt Interferenzflecke in den Punkten $\ldots R''_{-1}\,R_0''\,R_1'' \ldots$ usw. — Die von dem leuchtenden Spalt herrührenden hellen Streifen gehen nun durch derartige Punkte der gleichen Ordnungszahl hindurch, z. B. $R_0'\,R_0\,R_0''$. Es sind dies die stark ausgezogenen Kurven in Fig. 3b. Es läßt sich theoretisch leicht zeigen und experimentell bestätigen, daß der mittelste Streifen $R_0'\,R_0\,R_0''$ eine Gerade ist, die auf FF senkrecht steht. Sie entspricht genau dem geometrischen Spaltbilde, welches bei Entfernung des Beugungsgitters entstehen würde. Die seitlich davon gelegenen hellen Streifen sind, wie der Versuch bestätigt, in entgegengesetztem Sinne gekrümmt und zwar in deutlich erkennbarem, aber geringerem Grade, als es in Fig. 3b gezeichnet ist. Es ist üblich, die so entstehende Reihe von hellen Linien als Spaltbilderreihe zu bezeichnen. Dies ist nicht ganz zutreffend; den Namen „Spaltbild" verdient eigentlich nur der mittlere Streifen.

2*. Die Interferenzerscheinungen beim Säulenprismensatz sind denen beim Fraunhoferschen Gitter sehr ähnlich. Zur Durchführung des Vergleiches sei in Fig. 4a die Periode S des Prismensatzes als ebenso groß wie diejenige

des Gitters in Fig. 2 angenommen, obwohl praktisch die beiden Perioden von ganz verschiedener Größenordnung sind. Ferner sollen gleichbezeichnete Strahlrichtungen in beiden Figuren identisch sein. Dann decken sich die den äußeren Gangunterschied G betreffenden Aussagen in beiden Fällen völlig, sowohl qualitativ wie quantitativ. Die Größe von G ist für übereinstimmende Richtungen in beiden Fällen die gleiche, sie hängt also nicht von der Art der Ablenkung ab. G hat für die durch den Strahl $\bar{1}$ repräsentierte Richtung die Größen-

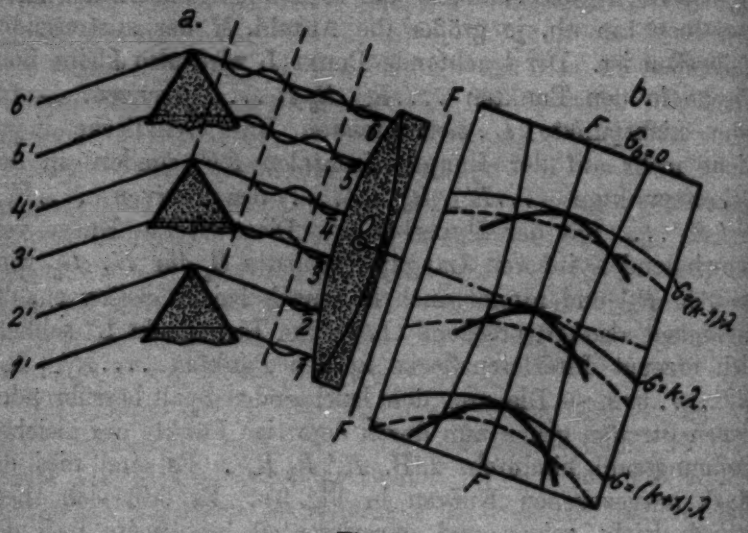


Fig. 4

ordnung von S, beträgt daher bei einem praktisch herstellbaren Prismensatz mehrere tausend Wellenlängen. In Figg. 2 und 4 ist wegen der angenommenen Kleinheit der Periode $G = 1 \cdot \lambda$ in der Richtung $\bar{1}$.

Der Unterschied zwischen Gitter und Prismensatz wird durch den inneren Gangunterschied G_a bewirkt. Bei beiden wird $G_a = 0$ in Richtung der „geometrisch" (d. h. nach geometrischen Gesetzen ohne Berücksichtigung der Beugung) verlaufenden Strahlen. Diese pflanzen sich jedoch beim Prismensatz nicht wie beim Gitter in Richtung des einfallenden Strahles 1′ fort, also in Richtung 1″, sondern z. B. in Richtung $\bar{1}$. Infolgedessen kommt beim Prismensatz die größte Helligkeit in der zuletzt bezeichneten Richtung oder in

deren Nähe zustande, sie ist hingegen bei einer praktisch ausführbaren Anordnung verschwindend gering in Richtung der unabgelenkten Strahlen 1″, 2″ usw. wegen des dort sehr großen G_a.

Man kann die Wirkungsweise der Prismensätze so auffassen, daß sie Energie in stark abgelenkte Richtungen hineintragen, wo der äußere Gangunterschied tausende von Wellenlängen beträgt.

3*. Wie beim Gitter, lassen sich auch beim Säulenprismensatz Kegelmäntel nach Art der in Fig. 3a dargestellten konstruieren, welche äquivalente Richtungen enthalten. Diese Kegelmäntel sind in beiden Fällen völlig identisch, da für den äußeren Gangunterschied nur die Größe der Periode S und die Strahlrichtungen maßgebend sind.

Die hier benutzten Grundbegriffe und Methoden eignen sich besonders auch zur qualitativen Erklärung der durch Kristalle bewirkten Röntgenstrahlinterferenzen. Vor allem kommen die durch den äußeren Gangunterschied veranlaßten Kegelmantelkonstruktionen zur Anwendung. Nur spielen bei den Kristallinterferenzen drei äußere Gangunterschiede, die den drei Grundvektoren entsprechen, eine Rolle. Rechnerisch wird dies in dem „Interferenzfaktor" des Ausdruckes für die Intensitätsverteilung berücksichtigt. Innere Gangunterschiede kommen durch die Wirkung eines einzelnen Atoms zustande. Ihr Einfluß wird durch den „Atomformfaktor" φ[1]) dargestellt. Dem „Strukturfaktor", der beim Vorhandensein mehrerer Elementargitter auftritt, entspricht jedoch in der Optik der sichtbaren Wellenlängen nichts Gleichwertiges.

4*. Zur Ermittlung der bei vertikalem leuchtenden Spalt auftretenden Interferenzerscheinungen des Säulenprismensatzes gelangt man nunmehr auf dem gleichen Wege wie beim Gitter. Man findet die von einem leuchtenden Punkte herrührenden Interferenzflecke in den Schnittpunkten 1. der Hyperbel verschwindenden inneren Gangunterschiedes G_b und 2. derjenigen Hyperbeln, in welchen der äußere Gangunterschied $G = k\lambda$, d. h. ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist (vgl. Fig. 4b). Alle diese Kurven sind ihrerseits Schnittlinien der Fernrohrbrennebene mit Kegelmänteln, welche auf die gleiche Weise wie beim Gitter entstanden sind.

1) Literatur z. B. Enc. V, 3, 3; v. Laue, Wellenoptik Nr. 46 und 53.

Die Interferenzflecke, in denen der innere Gangunterschied G_a den kleinsten Wert hat, sind am hellsten. Im Gegensatz zum Gitter hat keiner der aus Interferenzflecken derselben Ordnungszahl zusammengesetzten hellen Streifen die Form des geometrischen Spaltbildes, wie es bei einem einzigen großen Prisma auftreten würde. Ist für die im Hauptschnitt geometrisch verlaufenden Strahlen $G = k\lambda$, so entsteht ein mittlerer Streifen größtmöglicher Helligkeit. Ist hingegen für diese Strahlen $G = (k \pm \frac{1}{2})\lambda$, so herrscht bei geradem M in der zugehörigen Richtung Dunkelheit. Gleichweit nach beiden Seiten entfernt liegen zwei helle Streifen, die jedoch erheblich dunkler sind als der hellste im vorigen Falle. In dieser Hinsicht stimmen Säulenprismensatz und Stufenspektroskop überein.

§ 8. Interferenzerscheinungen beim Plattenprismensatz

Fig. 5 zeigt zwei Elemente (I und II) eines vollständigen Plattenprismensatzes. Die Prismen stehen hier nicht in gleicher

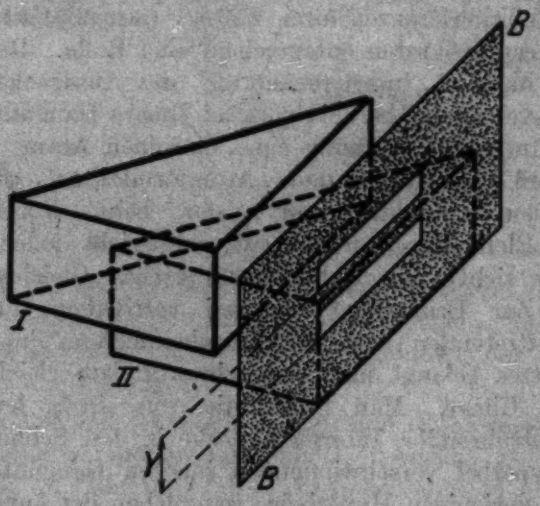


Fig. 5

Höhe säulenartig nebeneinander, sondern sie liegen unter seitlicher Verschiebung plattenartig übereinander geschichtet. Vor diesen Prismen ist auf der Austrittsseite eine Blende BB aufgestellt, welche jedes Prisma bis auf je eine rechteckige

Öffnung abblendet. Diese gleichartigen Öffnungen liegen senkrecht übereinander und sind durch einen Steg getrennt, der symmetrisch oberhalb und unterhalb der gemeinsamen Berührungsebene der Prismen verläuft. Die Richtung der periodischen Wiederholung steht hier senkrecht zum Prismenhauptschnitt, ihre Größe sei Y. Durch die Wirkung der Prismen wird eine einfallende Welle in zwei Teilwellen zerlegt, die einen Gangunterschied G gegeneinander haben, bevor sie die Blendenfläche erreichen. Je eine Öffnung der letzteren wird von einer Teilwelle getroffen. Der Hauptteil der Energie wird also aus der ursprünglichen Richtung stark abgelenkt, so daß man auch hier wie im Falle des Säulenprismensatzes bei genügend großer Prismenverschiebung die Interferenzen hoher Ordnung beobachten kann. — Die von den Austrittsrichtungen gebildeten Kegelmäntel gleichen äußeren Gangunterschiedes G haben die Richtung der periodischen Wiederholung Y zur Achse. Einer dieser Kegelmäntel artet in eine zum Hauptschnitt der Prismen parallele Ebene aus. Die Öffnungswinkel der übrigen praktisch in Frage kommenden Kegelmäntel sind von π nicht sehr verschieden. Die Schnittlinien der Kegelmäntel mit der Beobachtungsebene sind Hyperbeln, von denen die mittelste in eine Gerade ausartet. Diese ist zugleich die Haupthorizontale. Die Scheitelpunkte der Hyperbeln liegen auf der Hauptvertikalen. Die innerhalb des Gesichtsfeldes auftretenden kurzen Stücke der Hyperbeln sind praktisch gerade Linien, was im folgenden stets angenommen wird. Sie verlaufen bei der hier angenommenen Lage der Blendenöffnungen horizontal.

Diese Verhältnisse sind in Fig. 6 dargestellt. Es sei eine Reihe leuchtender Punkte auf der Haupthorizontalen der Kollimatorbrennebene vorhanden. Die geradlinigen Stücke der Hyperbeln gleichen äußeren Gangunterschiedes G, die von einem der leuchtenden Punkte herrühren und von der Ordnung $\ldots.(k-1)$, k, $(k+1)\ldots.$ sind, sind schwach ausgezogen und mit G bezeichnet. Zu ihnen gehöre auch die Haupthorizontale, was dann der Fall ist, wenn der Gangunterschied G der ungebeugt hindurchtretenden Strahlen ein ganzzahliges (k) Vielfaches der Wellenlänge λ ist. In diesem Falle werde der betreffende leuchtende Spaltpunkt bzw. sein geometrisches Bild als Lichtpunkt bzw. Bildpunkt k-ter Ord-

nung bezeichnet. Licht- und Bildpunkt sind geometrisch konjugiert. Richtung und Abstand der Geraden G hängen nur vom Blenden-, nicht vom Prismensystem ab. Ihr Abstand ist durch den seit Fraunhofer bekannten Ausdruck $f \cdot \lambda / Y$ gegeben, worin f die Brennweite ist. — Zu einem anderen der leuchtenden Punkte gehören im obigen Sinne die gestrichelten Linien G'. Für einen dritten Punkt können die G-Linien auf denen des ersten Punktes liegen, aber G hat in beiden Fällen Werte, die mindestens um λ verschieden sind. Infolge des Einflusses des inneren Gangunterschiedes G_a sind jedoch die

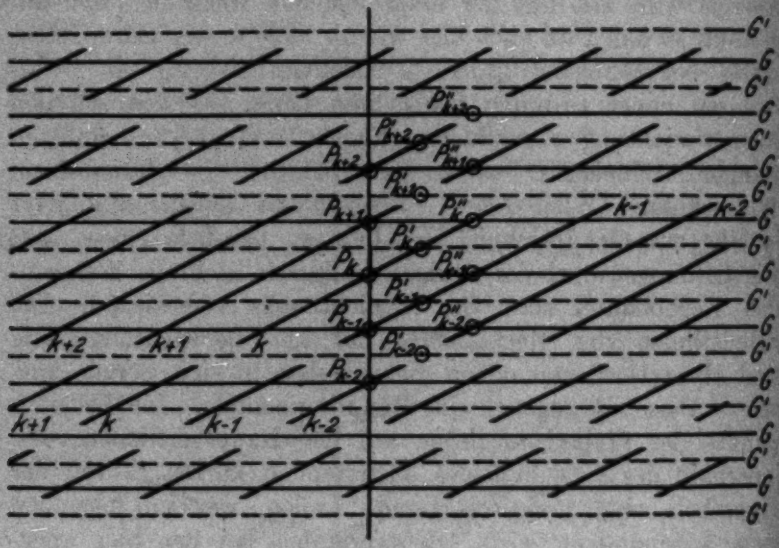


Fig. 6

G- bzw. G'-Linien nicht gleichmäßig erleuchtet, sondern es sind, besonders bei hinreichend großer Länge a der Blendenöffnungen, nur einzelne punktförmige Bereiche auf ihnen hell ($\ldots P_{k-1}$, $P_k \ldots$; $\ldots P'_{k-1}$, $P'_k \ldots$; $\ldots P''_{k-1}$, $P''_k \ldots$ in Fig. 6). Denn für einen bestimmten Lichtpunkt verschwindet G_a praktisch auf der durch den konjugierten Bildpunkt gehenden Vertikalen. Die Interferenzstreifen gehen nun durch zusammengehörige Punkte dieser Art (z. B. $P_k P'_k P''_k$ in Fig. 6) hindurch. Es sind dies die stark ausgezogenen schrägen Linien. — Hat die einzelne Blendenöffnung die Höhe b, so ist infolge des inneren Gangunterschiedes G_b das Interferenzbild aus hellen horizontalen Bändern zusammengesetzt, die durch

dunkle Bänder getrennt sind. Der mittlere hellste Teil ist, wie später (vgl. S. 598) gezeigt wird, doppelt so hoch wie die übrigen. Die Helligkeit derselben nimmt nach oben und unten hin immer mehr ab (vgl. auch Fig. 13).

Wenn die Blendenöffnungen nicht senkrecht übereinander liegen, so sei W die Projektion der periodischen Wiederholung auf die Beobachtungsebene, während Y den Abstand zweier dem Hauptschnitt paralleler, durch korrespondierende Punkte der Blendenöffnungen gelegter Ebenen bedeute. Die

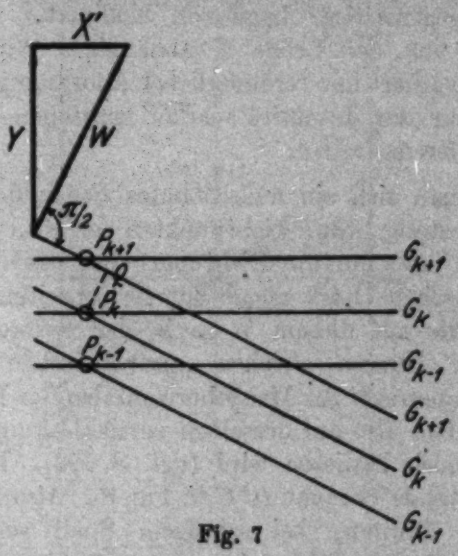


Fig. 7

den Hyperbeln gleichen Gangunterschiedes G entsprechenden Geraden stehen jetzt innerhalb der Fernrohrobjektivbrennebene auf W senkrecht. Der Vertikalabstand zweier derartiger Geraden, deren Ordnungszahl sich um ± 1 unterscheidet, ist durch $f \cdot \lambda / W$ gegeben, wenigstens wenn W groß gegen λ ist, die Beugungswinkel daher klein sind. Das Gleiche gilt, wenn die Blendenöffnungen außerdem nicht in einer Ebene liegen. Hat nun in allen angeführten Fällen Y denselben Wert, so gehen unter sonst gleichen Umständen die von einem leuchtenden Punkte herrührenden G-Linien von der Ordnung $\ldots.(k-1), k, (k+1)\ldots.$ immer durch die gleichen Punkte, z. B. $..P_{k-1}, P_k, P_{k+1}..$ in Fig. 7 hindurch, da ihr Vertikalabstand $P_k Q$ jedesmal durch $f \cdot \lambda / W$ gegeben ist, und da in-

folgedessen immer $Y : W = P_k Q : P_k P_{k+1}$ sein muß. Der innere Gangunterschied G_a, der nur von der Gestalt einer einzigen Blendenöffnung anhängt, verschwindet jedoch in jedem Falle auf der durch $P_{k-1} P_k P_{k+1}$ gehenden Vertikalen, so daß wieder nur die Punkte P_{k-1}, P_k, P_{k+1} (und noch weitere senkrecht darüber bzw. darunter liegende) hell sind. Das Entsprechende gilt dann für andere leuchtende Punkte, die in jedem der erwähnten Fälle dieselben Stellen der Fernrohrbrennebene erleuchten. Daher sind Lage und Abstand der Interferenzstreifen bei einer bestimmten Prismenanordnung und fester gegenseitiger Lage von Kollimator und Prismensystem nur von der Größe Y abhängig. Wird diese festgehalten, so variiert mit veränderlicher Anordnung der Blendenöffnungen nur der Intensitätsverlauf zwischen zwei benachbarten Interferenzstreifen.

Denkt man sich ein ausgedehntes Stück der Kollimatorbrennebene stetig von Lichtpunkten erfüllt, und berücksichtigt man jetzt nur die Richtungen der nach den Gesetzen der geometrischen Optik ungebeugt fortschreitenden Strahlen, so würden die auf diesem Wege in der Fernrohrbrennebene entstehenden Kurven gleichen „geometrischen" Gangunterschiedes symmetrisch zur Haupthorizontalen der Beobachtungsebene verlaufen, also auf derselben vertikale Tangenten haben, wie später noch bewiesen wird (vgl. S. 593). Praktisch sind es daher vertikale Geraden (*C C* in Fig. 8). Also liegt der Bildpunkt k-ter Ordnung bei schrägem Spalt senkrecht ober- bzw. unterhalb des Bildpunktes k-ter Ordnung bei horizontalem Spalt, und zwar auf dem geometrischen (praktisch geradlinigen Bilde) des Spaltes. In Fig. 8 ist angenommen, daß der auf der Kollimatorachse befindliche Lichtpunkt von k-ter Ordnung sei. Ihm ist P_k geometrisch konjugiert. Bei schrägem Spalt behält also dieser Punkt Lage und Ordnung bei. Die Punkte P und P'' in Fig. 8 sind identisch mit denen der Fig. 6. Bei horizontaler Spaltlage ist $P_k''_{-1}$, bei schrägem Spalt z. B. $Q_k''_{-1}$ ein Bildpunkt $(k-1)$-ter Ordnung, so daß also in letzterem Falle das geometrische Spaltbild durch P_k und $Q_k''_{-1}$ hindurchgeht. Richtung und Abstand der zu einem bestimmten Lichtpunkte gehörigen G-Linien sind von der Lage dieses Punktes unabhängig. Die zugeordneten Geraden verschwindenden inneren Gangunterschiedes G_a ver-

laufen wie sonst vertikal. Aus diesen Gründen sind jetzt die Umgebungen der Punkte $\ldots Q''_{k-1}, Q_k'', Q''_{k+1} \ldots$ erleuchtet, während dies bei horizontalem Spalt für $\ldots P''_{k-1}, P_k'', P''_{k+1} \ldots$ galt. Hierbei sind die Abstände benachbarter Q'' denen benachbarter P'' gleich. Die Punkte P erfahren infolge der gemachten Voraussetzung keine Ortsänderung. Die Interferenzstreifen gehen nun wieder durch Punkte mit gleichem Index hindurch, also z. B. durch P_k und Q_k''. Aus

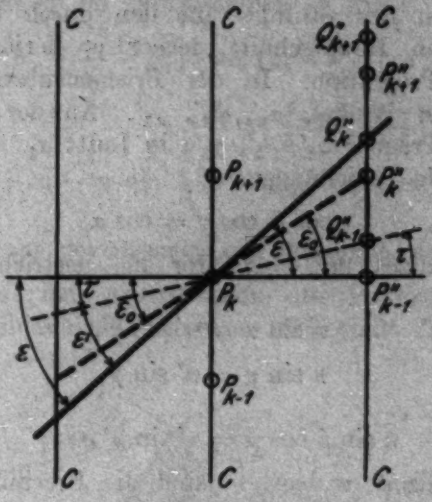


Fig. 8

diesen Überlegungen folgt für den Neigungswinkel ε der Streifen gegenüber der Horizontalen:

$$|\operatorname{tg}\varepsilon| = |\operatorname{tg}\tau \pm \operatorname{tg}\varepsilon_0| \tag{1}$$

mit τ als Neigung der Spaltbildgeraden und ε_0 als Neigung der Streifen bei horizontalem Spalt. Die Vorzeichen sind sinngemäß zu wählen. Dann ist: $\varepsilon' = \varepsilon \pm \tau$ die Neigung der Streifen gegenüber der Spaltbildgeraden. — Infolge des Einflusses des inneren Gangunterschiedes G_i ist das ganze Interferenzbild noch von dunklen Bändern durchzogen, die parallel zum Spaltbild verlaufen. Der mittlere hellste Teil ist doppelt so hoch als die übrigen.

II. Allgemeine quantitative Theorie der Prismensätze und ihre Anwendung

§ 4. Geometrischer Strahlenverlauf und Gangunterschied

Zur genaueren Untersuchung der quantitativen Verhältnisse ist zunächst die Ermittlung des geometrischen Strahlenverlaufs beim Durchgang des Lichtes durch ein Prisma erforderlich. Ist α_1 der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Einfallslot auf der Eintrittsseite des Prismas und zwar in Luft, so sei β_1 der Winkel zwischen dem Einfallslot und der Projektion des Strahles auf den durch den Eintrittspunkt gelegten Hauptschnitt, ferner γ_1 derjenige zwischen Strahl und Projektion. In der Prismensubstanz seien die entsprechenden Winkel: α_1', β_1', γ_1'. An der Austrittsseite seien sie im Prisma: α_2', β_2', γ_2'; in Luft: α_2, β_2, γ_2. Dann gelten folgende Beziehungen:

$$\cos\beta\cdot\cos\gamma = \cos\alpha \tag{2}$$

für beide Indizes und auch für die gestrichenen Größen. Ferner ist:

$$n\sin\alpha = n'\sin\alpha', \tag{3}$$

$$n\sin\gamma = n'\sin\gamma' \tag{4}$$

und

$$n\sin\beta\cos\gamma = n'\sin\beta'\cos\gamma' \tag{5}$$

für beide Indizes. n bzw. n' sind die Brechungszahlen von Luft bzw. Prismensubstanz gegenüber dem Vakuum. Es sei $N = n'/n$ die Brechungszahl des Prismenstoffes gegenüber Luft. Weiter gilt:

$$\beta_1' + \beta_2' = \varphi, \tag{6}$$

wo φ den brechenden Winkel bedeutet. Schließlich ist:

$$\gamma_1 = \gamma_2 \quad \text{und} \quad \gamma_1' = \gamma_2'. \tag{7}$$

Ist einer der Winkel γ in Gl. (7) $= 0$, so verschwinden auch die übrigen γ (nach Gl. (4) und (7)), und β kann überall durch α ersetzt werden. Die Strahlen verlaufen dann im Hauptschnitt.

Der geometrische Gangunterschied berechnet sich zu:

$$g\,S = S\cdot\cos\gamma_1\left\{\sin\left(\beta_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right) + \sin\left(\beta_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right)\right\}, \tag{8}$$

wo σ aus Fig. 9 zu entnehmen ist. Wäre keine Beugung wirk-

sam, so wären die Kurven $g = \text{const}$ solche gleichen äußeren Gangunterschiedes (CC in Fig. 8). Zu festem β_1 und β_2 gehören zwei nur durchs Vorzeichen unterschiedene Werte von γ_1 und damit von γ_2. Die beiden in Frage kommenden Richtungspaare gehen dann durch Spiegelung am Hauptschnitt auseinander hervor, so daß die beiden Bildpunkte symmetrisch zur Haupthorizontalen auf ein und derselben Vertikalen liegen. Die Kurven $g = \text{const}$ haben demnach eine zur Haupthorizontalen symmetrische Form (vgl. S. 590). Verlaufen die Strahlen im Hauptschnitt, so wird:

$$(9)\quad \begin{cases} g = \sin\left(\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right) + \sin\left(\alpha_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right) \\ \qquad = 2\sin\frac{\delta}{2}\cos\left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2} + \sigma\right), \end{cases}$$

worin $\delta \equiv \alpha_1 + \alpha_2 - \varphi$ die Ablenkung bedeutet.

§ 5. Begrenzung der Prismen und Fraunhofersche Beugung

Es sei auf der Austrittsseite der Prismen eine ebene Blende mit rechteckigen Öffnungen aufgestellt (Figg. 9 u. 10).

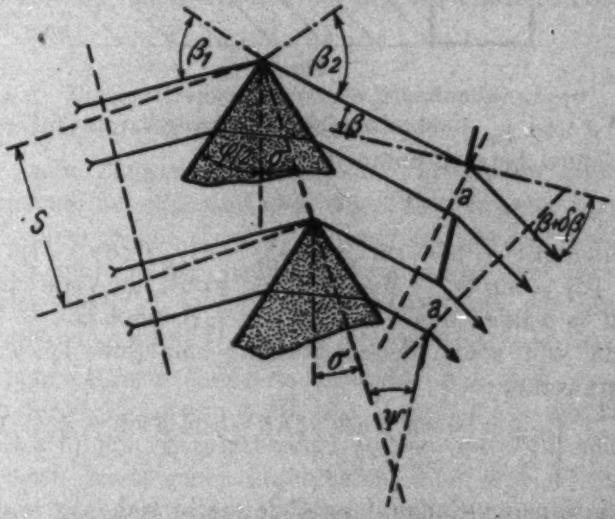


Fig. 9

Die Blendenebene liege senkrecht zum Prismenhauptschnitt. Die Richtung der Strahlen vor Eintritt in die Blendenfläche

ist bestimmt durch den Neigungswinkel γ_2 gegen den Hauptschnitt sowie durch den Winkel

$$\beta = \beta_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma - \psi, \tag{10}$$

den die Projektion des einfallenden Strahles mit der Blendennormalen bildet. Nach dem Durchgang durch die Blendenöffnungen werde ein abgebeugter Strahl mit den Winkeln

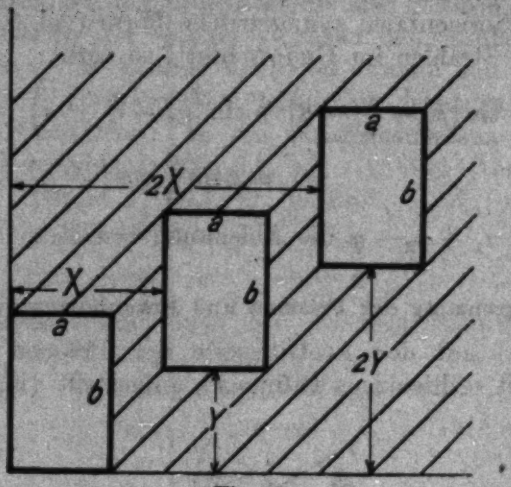


Fig. 10

$\beta + \delta\beta$ und $\gamma_2 + \delta\gamma_2$ betrachtet. Der gesamte äußere Gangunterschied beträgt nunmehr

$$G = gS + pX + qY. \tag{11}$$

Es bedeuten: $\pm p = \sin(\beta + \delta\beta)\cos(\gamma_2 + \delta\gamma_2) - \sin\beta\cos\gamma_2$ und: $\pm q = \sin(\gamma_2 + \delta\gamma_2) - \sin\gamma_2$, wobei die Vorzeichen sinngemäß zu wählen sind. In Fig 9 gilt z. B. für p das $+$-Zeichen. Da nur sehr kleine Beugungswinkel eine Rolle spielen, kann gesetzt werden:

$$\begin{cases} \pm p = \cos\beta\cos\gamma_2\,\delta\beta - \sin\beta\sin\gamma_2\,\delta\gamma_2 & \text{und} \\ \pm q = \cos\gamma_2\,\delta\gamma_2. \end{cases} \tag{12}$$

Für die inneren Gangunterschiede ergibt sich:

$$G_a = a \cdot p; \qquad G_b = b \cdot q. \tag{13}$$

Sind nun M Prismen und ebenso viele Blendenöffnungen vorhanden, so ist die Intensität in der Beobachtungsrichtung

bei einer einfallenden ebenen Welle allgemein für derartige Apparaturen dargestellt durch:

$$(14) \qquad J = \frac{\sin^2 \pi G_a/\lambda}{(\pi G_a/\lambda)^2} \cdot \frac{\sin^2 \pi G_b/\lambda}{(\pi G_b/\lambda)^2} \cdot \frac{\sin^2 M \pi G/\lambda}{\sin^2 \pi G/\lambda} \equiv A^2 \cdot B^2 \cdot C^2.$$

Bei Eintritt einer Schar von ebenen Wellen mit stetig veränderlichen Richtungen, denen die Flächenelemente dF der leuchtenden Fläche entsprechen, ist die Beleuchtung des in der Richtung $\overline{\beta}$, $\overline{\gamma_2}$ liegenden Flächenelementes $\overline{dF}$ der Beobachtungsebene proportional zu:

$$(15) \qquad Z = \int A^2 B^2 C^2 \, dF.$$

Dies gilt mit genügender Genauigkeit, wenn die Einfallsrichtungen einen entsprechend kleinen Winkelbereich erfüllen. Die Veränderlichkeit der Faktoren A^2, B^2, C^2 beruht auf derjenigen von G_a, G_b und G. Hierin variieren zunächst die in den Größen p, q und g enthaltenen Winkel β_1, γ_1 der einfallenden Wellen. Aus β_1 und γ_1 berechnen sich nach den Gl. (2) bis (7) β_2 und γ_2 $(= \gamma_1)$. $\delta\beta$ und $\delta\gamma_2$ sind durch die Forderungen $\beta + \delta\beta = \overline{\beta}$, $\gamma_2 + \delta\gamma_2 = \overline{\gamma_2}$ bestimmt, wo $\overline{\beta}$ und $\overline{\gamma_2}$ durch $\overline{dF}$ gegeben, also bei der Integration in Gl. (15) konstant sind.

§ 6. Langgestreckte vertikale Blendenöffnungen beim Säulenprismensatz

Die beim Säulenprismensatz zur Verwendung kommenden Blendenöffnungen sind wie die Prismen sehr hoch, so daß b erheblich größer als a ist. Ferner ist hier: $Y = 0$. Befindet sich nun in der Kollimatorbrennebene ein vertikaler leuchtender Spalt ($\beta_1 = \text{const}$), so ändern sich, wie eine genaue Berechnung zeigt, G_a und G bei variablem $\delta\beta$ und $\delta\gamma_2$, aber festem $\overline{dF}$, sehr langsam gegenüber G_b, falls $\overline{\gamma_2}$ klein, etwa von der Größenordnung $\delta\gamma_2$ ist. Dann hat also der Faktor B^2 in Gl. (15) den Gesamtbereich seiner von Null merklich verschiedenen Werte schon durchlaufen, wenn sich A^2 und C^2 noch kaum geändert haben. Daher kann gesetzt werden:

$$Z = A^2 C^2 \cdot \int B^2 \, dF,$$

wobei das Integral für alle Flächenstücke $\overline{dF}$ den gleichen

Wert besitzt. Demnach ist die Beleuchtung in der Fernrohrbrennebene proportional zu:

$$Z' = A^2 C^2. \tag{16}$$

Hier sind also in A^2 und C^2 diejenigen Werte von $\delta\beta$ und $\delta\gamma_2$ einzusetzen, die zu dem bei $\delta\gamma_2 = 0$ auftretenden Maximalwerte 1 von B^2 führen, für die somit G_b verschwindet. Physikalisch bedeutet dies, daß für ein bestimmtes $\overline{dF}$ nur ein Lichtpunkt berücksichtigt zu werden braucht. Wird daher das Flächenstück $\overline{dF}$ mit den Richtungen $\overline{\beta}$ und $\overline{\gamma_2}$ betrachtet, so ist in p, q und g einzusetzen: $\gamma_1 = \gamma_2 = \overline{\gamma_2}$, $\delta\gamma_2 = 0$. Das darin außerdem vorkommende β berechnet sich nach den Gl. (10), (8) bis (7) aus β_1 und $\overline{\gamma_2}$. Schließlich ergibt sich $\delta\beta\,(= \delta\beta_2)$ aus $\beta + \delta\beta = \overline{\beta}$. — Es ist also z. B. bei der Untersuchung der Intensitätsverteilung längs der Haupthorizontalen nur der auf der Kollimatorachse liegende Lichtpunkt als vorhanden zu betrachten. Ist in diesem Falle die Richtung der einfallenden Welle so gewählt, daß der Gangunterschied G der ungebeugten Strahlen $= k\lambda$ ist, so wird:

$$A^2 = \frac{\sin^2 \pi p\, a/\lambda}{(\pi p\, a/\lambda)^2}, \qquad C^2 = \frac{\sin^2 M \pi p\, X/\lambda}{\sin^2 \pi p\, X/\lambda}. \tag{17}$$

Hierin ist: $p = \cos\beta \cdot \delta\beta$ $(= \cos\alpha \cdot \delta\alpha$ wegen $\gamma_1 = \gamma_2 = 0)$. Die Intensitätsverteilung bei homogenem Licht entspricht also derjenigen beim ausschließlichen Vorhandensein des Blendensystems. Die an den Stellen $\delta\alpha = 0$; $1\lambda/(X\cos\alpha)$; $2\lambda/(X\cos\alpha)$.... liegenden Hauptmaxima des Faktors C^2 haben alle die gleiche Größe. Der Faktor A^2 bewirkt jedoch, daß ihre Helligkeit im Durchschnitt immer mehr abnimmt, unter Umständen sogar verschwindet. Durch diese Tatsache erfährt jedoch das Auflösungsvermögen des Säulenprismensatzes keine Beeinträchtigung.

§ 7. Horizontale langgestreckte Blendenöffnungen beim Plattenprismensatz. Horizontale Lichtlinie

Liegen die leuchtenden Punkte auf der Haupthorizontalen der Kollimatorbrennebene, so ist $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$. Also wird:

$$p = \cos\beta\,\delta\beta; \qquad q = \delta\gamma_2;$$

$$g = \sin\left(\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right) + \sin\left(\alpha_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right).$$

Sind die Blendenöffnungen sehr lang, so daß a groß gegen MS und MX ist, so kann, da in einem bestimmten $\overline{dF}$ $\delta\gamma_2$ und somit B^2 für alle dF den gleichen Wert hat, gesetzt werden: $Z \approx B^2C^2\int A^2\,dF$. Das Integral ist von $\overline{dF}$ unabhängig, so daß die Beleuchtung in der Fernrohrbrennebene dargestellt wird durch:

$$Z' \approx B^2C^2. \tag{18}$$

Hierin ist $\delta\beta = 0$ zu setzen, so daß man wegen $p = 0$ erhält:

$$G = gS + qY. \tag{19}$$

Physikalisch bedeutet dies, daß das Flächenelement $\overline{dF}$ mit den Richtungswinkeln $\bar\beta, \bar\gamma_2$ nur von demjenigen leuchtenden Punkte Licht erhält, dessen geometrisches Bild in der Richtung: $\alpha\,(=\beta) = \bar\beta$, $\gamma_2 = 0$ liegt, also auf der Haupthorizontalen senkrecht über bzw. unter $\overline{dF}$. — Die Interferenzstreifen sind dargestellt durch die Gleichung:

$$gS + qY = k\lambda. \tag{20}$$

Ist nun für einen bestimmten Lichtpunkt mit den Richtungen α_1 und α_2 (bzw. α) $gS = k\lambda$, so geht der Interferenzstreifen durch den zugehörigen Bildpunkt hindurch. Derselbe Streifen geht ferner durch ein benachbartes $\overline{dF}$ $(\bar\beta_2, \bar\gamma_2)$, welches von einem Lichtpunkt mit den Richtungswinkeln $\alpha_1 + d\alpha_1$, $\alpha_2 + d\alpha_2$ $(\alpha + d\alpha)$ Licht erhält. Es ist:

$$\left\{\sin\left(\alpha_1 + d\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right) + \sin\left(\alpha_2 + d\alpha_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right)\right\}\cdot S + \delta\gamma_2 \cdot Y = k\lambda,$$

wobei $\bar\beta_2 = \alpha_2 + d\alpha_2$ $(\bar\beta = \alpha + d\alpha)$, $\bar\gamma_2 = \delta\gamma_2$ gilt. Hieraus folgt:

$$\left\{\cos\left(\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right)d\alpha_1 + \cos\left(\alpha_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right)d\alpha_2\right\}\cdot S + \delta\gamma_2 \cdot Y = 0.$$

Die Gleichungen (3) und (6) ergeben durch Differentiation:

$$d\alpha_1 = -\vartheta \cdot d\alpha_2 \text{ mit } \vartheta = \frac{\cos\alpha_1' \cdot \cos\alpha_2}{\cos\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2'}. \tag{21}$$

Daher berechnet sich der Neigungswinkel ε_0 des Streifens gegenüber der Horizontalen aus:

$$\left\{\left|\operatorname{tg}\varepsilon_0\right| = \left|\frac{\delta\gamma_2}{d\alpha_2}\right| = \frac{S}{Y}\cdot\left|\cos\left(\alpha_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right) - \vartheta\cdot\cos\left(\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right)\right| = \frac{S}{Y}\cdot F, \tag{22}$$

Liegen die Streifen genügend nahe beieinander (bei hohen Ordnungszahlen), so kann ohne merklichen Fehler für α_1 bzw. α_2 die Richtung von Kollimator- bzw. Fernrohrachse eingesetzt werden, so daß die Streifen gleiche Neigung haben. Die Winkeldifferenz $\Delta\alpha_2$ $(= \Delta\alpha)$ der Schnittpunkte zweier benachbarter Streifen (oder auch der C-Linien in Fig. 8) mit der Horizontalen ergibt sich zu:

$$23) \qquad \left|\Delta\alpha\right| = \frac{\lambda}{S} \cdot \frac{1}{|F|} \cdot$$

Sie wird aus dem Übergang von $gS = k\lambda$ auf $(k \pm 1)\lambda$ berechnet und hat bei hohen Gangunterschieden für benachbarte Streifenpaare merklich gleiche Werte. — Hat das untere Teilstrahlenbündel einen Phasenvorsprung vor dem oberen, so steigt ein Interferenzstreifen nach derjenigen Seite der Beobachtungsebene hin an, nach welcher der geometrische Gangunterschied abnimmt. Hieraus ergibt sich das Vorzeichen von ε_0. — Im Minimum der Ablenkung (δ_m) ist: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_m$, $\alpha_1' = \alpha_2'$, also $\vartheta = 1$. Daher wird dort:

$$(24) \qquad \left|\operatorname{tg}\varepsilon_0\right| = 2 \cdot \frac{S}{Y} \cdot \left|\sin\frac{\delta_m}{2} \sin\sigma\right| \cdot$$

Für $\sigma = +\frac{\varphi}{2}$ (d. h. alle Austrittsflächen der Prismen liegen in einer Ebene) folgt aus Gl. (22):

$$(25) \qquad \left|\operatorname{tg}\varepsilon_0\right| = \left|\frac{d}{Y} \cdot \frac{\cos\alpha_2 \cdot \sin(\alpha_1' - \alpha_1)}{\cos\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2'}\right|,$$

wo $d = S \sin\varphi$ den Abstand der nicht in einer Ebene liegenden Prismenflächen bedeutet. Für $\sigma = -\frac{\varphi}{2}$ (d. h. alle Eintrittsflächen liegen in einer Ebene) wird:

$$(26) \qquad \left|\operatorname{tg}\varepsilon_0\right| = \left|\frac{d}{Y} \frac{\sin(\alpha_2 - \alpha_1')}{\cos\alpha_2'}\right| .$$

Das gesamte Interferenzbild ist außerdem noch von horizontalen dunklen Bändern durchzogen, die den Nullstellen des Faktors B^2 in Gl. (18) entsprechen, also für $G_k = b \cdot \delta\gamma_2 = \pm 1 \cdot \lambda$, $\pm 2 \cdot \lambda$ usw. (vgl. auch S. 589). — Ist a nicht groß gegen MS (bzw. MX), was in praktischen Fällen meist zutreffen dürfte, so werden die Streifen bei unveränderlicher Lage und Abstand verwaschener. Dies macht die volle Ausnutzung des Auflösungsvermögens des Plattenprismensatzes unmöglich. Dieser Übelstand läßt sich jedoch durch geeignetes Schrägstellen des leuchtenden Spaltes beheben.

§ 8. Beliebige Blendenöffnungen und schräge Lichtlinie

Das Auflösungsvermögen ist voll ausnutzbar, wenn die Streifen maximale Schärfe haben. Dann wird der Intensitätsverlauf in der Fernrohrbrennebene (abgesehen von einem konstanten Faktor) dargestellt durch den Ausdruck:

$$C^2 = \frac{\sin^2 M\pi\, G/\lambda}{\sin^2 \pi\, G/\lambda}\,.$$

Dies tritt ein, wenn die Lichtpunkte so angeordnet sind, daß für ein bestimmtes $\overline{dF}$ alle von den verschiedenen dF her-

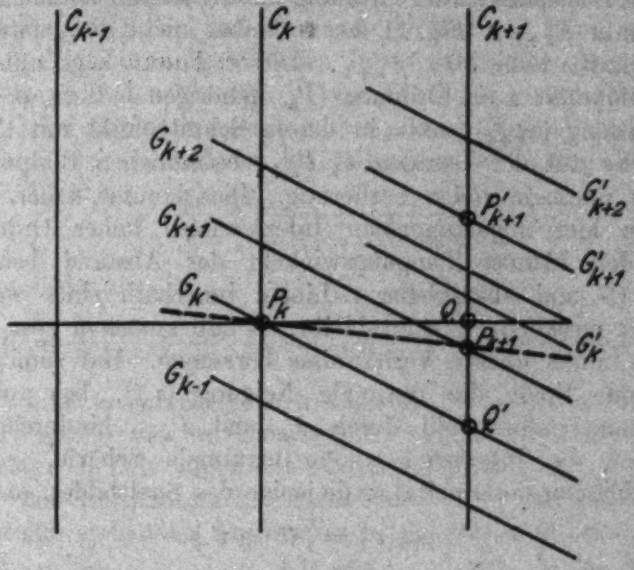


Fig. 11.

rührenden Strahlenbündel den gleichen Gangunterschied G haben. Denn dann kann in Z (Gl. (15)) C^2 als konstant vor das Integral gesetzt werden. Dieses $\left(\int A^2 B^2\, dF\right)$ ist ferner für alle $\overline{dF}$ als konstant zu betrachten. Somit ergibt sich obiger Intensitätsausdruck. — Die erforderliche Lage der Lichtpunkte wird durch folgende Überlegung ermittelt. In Fig. 11 seien C_{k-1}, C_k, C_{k+1} Geraden gleichen geometrischen Gangunterschiedes. Auf ihnen liegen die möglichen Bildpunkte $(k-1)$-, k-, $(k+1)$-ter Ordnung. P_k sei z. B. ein Bildpunkt k-ter Ordnung. Falls nur der zugehörige Lichtpunkt leuchtet,

so geben die schrägen Geraden G_{k-1}, G_k, G_{k+1} die Orte gleichen äußeren Gangunterschiedes G für diesen Punkt an. Für einen Bildpunkt $(k+1)$-ter Ordnung (z. B. P'_{k+1} auf C_{k+1}) seien G'_k, G'_{k+1}, G'_{k+2} Geraden der gleichen Art. Obige Forderung wird nun (zunächst für die beiden Lichtpunkte k-ter und $(k+1)$-ter Ordnung) ersichtlich erfüllt, wenn die zum Bildpunkt $(k+1)$-ter Ordnung gehörige Gerade G_k' durch P_k hindurchgeht. Dann haben die Teilstrahlenbündel, die vom Lichtpunkt $(k+1)$-ter Ordnung durch Beugung nach P_k gelangen, denselben Gangunterschied $G = k\lambda$ wie die vom Lichtpunkt k-ter Ordnung direkt dorthin kommenden. Der Punkt P'_{k+1} in Fig. 11 hat offenbar nicht die geforderte Eigenschaft, wohl aber P_{k+1}. Dieser Punkt liegt auf der zum Bildpunkt k-ter Ordnung (P_k) gehörigen G-Linie $(k+1)$-ter Ordnung (G_{k+1}), also in derem Schnittpunkt mit C_{k+1}. Sämtliche auf der Geraden $P_k P_{k+1}$ befindlichen Bildpunkte erfüllen nunmehr obige Forderung. Dies kommt daher, weil bei den hier angenommenen Interferenzen hoher Ordnung sowie den kleinen Beugungswinkeln der Abstand benachbarter C- und ebensolcher G-Linien innerhalb eines weiten Gebietes merklich konstant bleibt, so daß zwischen zwei derartigen Linien lineare Verhältnisse herrschen. Hat somit der leuchtende Spalt die optimale Neigung (τ_m'), bei welcher sein geometrisches Bild durch P_k und P_{k+1} hindurchgeht, so haben die Interferenzstreifen maximale Schärfe. — Ist τ' die Neigung des Spaltes, τ diejenige des Spaltbildes, so gilt:

$$|\operatorname{tg}\tau| = |\vartheta \cdot \operatorname{tg}\tau'|. \tag{27}$$

Für die Neigung $|\tau_m| = |\operatorname{arctg}(\vartheta \cdot \operatorname{tg}\tau_m')|$ ergibt sich aus Fig. 11:

$$|\operatorname{tg}\tau_m| = QP_{k+1} : QP_k = (QQ' - Q'P_{k+1}) : QP_k.$$

Es ist: $QP_k = f \cdot \Delta\alpha$, ferner $QQ' = QP_k \cdot \operatorname{tg}(\angle\, QP_kQ')$, $Q'P_{k+1} = f \cdot \lambda/Y$. Für den Winkel $\angle\, QP_kQ'$ als Neigungswinkel der G-Linien gegenüber der Horizontalen ergibt sich aus Fig. 7: $\operatorname{tg}(\angle\, QP_kQ') = X'/Y = X\cos\alpha/Y$, da X' die Projektion von X auf die Beobachtungsebene ist. α bezieht sich auf die Fernrohrachse. Also wird:

$$|\operatorname{tg}\tau_m| = |X\cos\alpha/Y \pm \lambda/(Y \cdot \Delta\alpha)| = |X\cos\alpha/Y \pm \operatorname{tg}\varepsilon_0|. \tag{28}$$

Das $\mp$-Zeichen gilt, wenn die Ordnungszahl der G-Linien nach

oben, diejenige der C-Linien nach rechts hin zunimmt, wie in Fig. 11. Sonst ist sinngemäß zu verfahren. Liegen die Blendenöffnungen senkrecht übereinander, so ist $X = 0$, also:

$$|\operatorname{tg} \tau_m| = |\operatorname{tg} \varepsilon_0|,$$

§ 9. Das Auflösungsvermögen der Prismensätze

Wenn λ und $\lambda + d\lambda$ die Wellenlängen zweier streng sinusförmiger optischer Störungen im Vakuum sind, und wenn in der Fernrohrbrennebene das Maximum k-ter Ordnung von λ auf eine der beiden dem Maximum k-ter Ordnung von $\lambda + d\lambda$ benachbarten Nullstellen zu liegen kommt, so kann ein aus $M > 2$ Elementen bestehendes Interferenzspektroskop gerade noch beide Linien trennen. — Die Erfüllung dieser Forderung führt beim Säulenprismensatz (bei ebener Blende) nach Ausführung der Berechnung zu folgender Bedingung für $d\lambda$:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} \geqq \frac{1}{M \cdot \left[k - \frac{dN}{d\lambda} \cdot \Phi\right]}. \tag{29}$$

Hierin bedeutet:

$$\Phi = \frac{\sin\varphi}{\cos\alpha_1' \cdot \cos\alpha_2} \cdot \left[S \cdot \cos\left(\alpha_2 - \frac{\varphi}{2} + \sigma\right) - X \cos\alpha\right].$$

Die Winkel α berechnen sich nach Gl. (10), (8) und (6) aus dem Winkel α_1 der im Hauptschnitt verlaufenden einfallenden Strahlen. α_1 fällt wegen des vertikalen Spaltes mit der Richtung der Kollimatorachse zusammen. Der reziproke Wert des rechts stehenden Ausdruckes in Gl. (29) wird als ein Maß für das Auflösungsvermögen betrachtet. Die Größe $\frac{dN}{d\lambda} \cdot \Phi$ ist i. a. beträchtlich kleiner als k. Ist insbesondere $X = S$ und $\varphi = 0$ (vgl. Gl. (10)), so wird $\Phi = 0$, also das Auflösungsvermögen $= M \cdot k$. Ist in diesem Falle z. B. $\varphi = 58^\circ 30'$, $\sigma = \pm\frac{\varphi}{2}$, $S = 4{,}63$ mm, $\lambda = 5461$ Å, $N = 1{,}654$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 48^\circ 7{,}5'$, so wird $k \approx 5532$. Würde man 10 Prismen dieser Art justieren, so wäre das Auflösungsvermögen $Mk \approx 55320$. Würde außerdem S verzehnfacht, so käme man zu $Mk \approx 553200$. Hiermit würde also das Auflösungsvermögen sehr leistungsfähiger Interferenzspektroskope erreicht sein. Da jedoch die gesamte Prismenflächenfront von den ein- bzw. austretenden Wellen erfaßt werden soll, so müssen die Durchmesser

von Spalt- bzw. Fernrohrobjektiv von der Größenordnung $M \cdot S$ sein. Im obigen Falle wären Objektivdurchmesser von etwa 50 cm erforderlich. Zur Erzielung eines hohen Auflösungsvermögens können jedoch auch mehrere (K) gleiche Anordnungen von je M Prismen hintereinander in den Strahlengang geschaltet werden. Dann beträgt das Auflösungsvermögen $K \cdot M \cdot k$. Das Dispersionsgebiet sinkt jedoch auf den $1/K$-fachen Betrag desjenigen bei einer einzigen Prismenanordnung. — Das Auflösungsvermögen des Plattenprismensatzes berechnet sich (bei ebener Blende) zu:

$$M\left[k - \frac{dN}{d\lambda} \cdot \Phi'\right],$$

worin

$$\Phi' = S \cdot \frac{\sin\varphi \cdot \cos\left(\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right)}{\cos\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2'}$$

zu setzen ist. Das zweite Glied in der Klammer ist i. a. klein gegen k. Im übrigen gilt für den Plattenprismensatz dasselbe wie für den Säulenprismensatz.

§ 10. Justierung eines Säulenprismensatzes

Zum Zweck der Justierung eines Säulenprismensatzes sei folgende Methode empfohlen. Zunächst lassen sich zwei Prismen (I und II in Fig. 12) einfach mit Hilfe eines Auto-

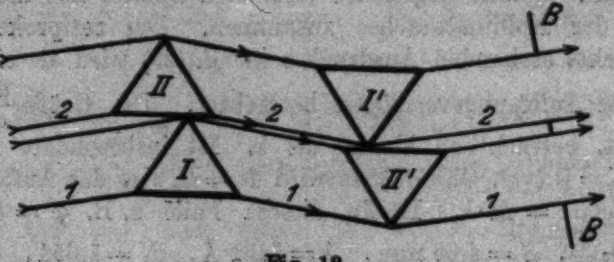


Fig. 12

kollimationsokulars durch das Zusammenfallen zweier Fadenkreuzbilder justieren. Hat nun ein zweites dem ersten genau gleiches Paar (I' und II') gegenüber diesem die in Fig. 12 dargestellte Lage, so wird der Gangunterschied zwischen den Strahlen 1 und 2 aufgehoben. Bei Anwendung eines vertikalen Spaltes und bei weißem Licht erzeugt ein in den

Strahlengang gestelltes Blendensystem B ein Interferenzbild, welches in der Mitte einen weißen und symmetrisch zu beiden Seiten farbige Streifen besitzt. Weicht nun z. B. das Prisma I' ein wenig von der vorschriftsmäßigen Lage ab, so tritt ein Gangunterschied, und damit eine Verschiebung des Streifensystems auf, die sich in geeigneter Weise feststellen läßt. Auf diese Art kann eine Anzahl von Prismenpaaren justiert werden. Diese lassen sich zu einem System zusammensetzen, wobei die Justierung der beiden zunächst liegenden Prismen benachbarter Paare mit Hilfe des zuerst justierten Paares I, II genau wie vorher erfolgt. Dieses bleibt schließlich übrig.

§ 11. Experimentelle Prüfung der Theorie

Einige der im vorigen abgeleiteten Folgerungen wurden mit einer aus zwei Prismen bestehenden Apparatur geprüft. Die beiden Prismen waren wie in Fig. 5 angeordnet und wurden mit den Auflageflächen so aneinander gekittet, daß ein Flächenpaar in einer Ebene lag. Es betrugen: der Prismenwinkel $\varphi = 58^0\,30'$, die Höhe bzw. Länge einer Prismenfläche 16 mm bzw. 50 mm, die Prismenverschiebung (Periode) $S = 4{,}63$ mm, also $d = S \sin \varphi = 3{,}72$ mm. Es wurden zwei verschiedene Blenden mit $Y = 4{,}00$ mm und $Y = 7{,}00$ mm benutzt. Als Lichtquelle diente eine Heraeussche Quecksilberdampflampe mit Quarzwänden. Die Interferenzerscheinungen wurden nun in verschiedenen Fällen photographiert. Einige dieser Aufnahmen gibt Fig. 18 (Taf. VII) wieder. Der Spalt erhielt zunächst horizontale Lage, und es wurde der Winkel ε_0 gemessen. In der folgenden Tab. 1 sind die aus Gl. (25) und (26) berechneten und die gemessenen Werte zusammengestellt. Die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten liegen innerhalb der Messungsfehlergrenzen. — Ferner wurden dem Spalt verschiedene Schräglagen erteilt. Da der Kollimatortubus keine Gradeinteilung zur Ablesung der Spaltneigung besaß, wurden das bei Abblendung eines Prismas auftretende horizontale und das schräge Spaltbild auf dieselbe Platte photographiert, so daß der Neigungswinkel τ des letzteren gemessen werden konnte. Dieser wurde zur Berechnung des Winkels ε' (vgl. S. 591) verwendet. ε' wurde außerdem auf der Photographie des Interferenzbildes ge-

Tabelle 1

Nr.	σ	λ (Å)	Y (mm)	α_1	α_2	ε_0 (ber.)	ε_0 (gem.)
1	$+\varphi/2$	5461	4	48° 7,5′	48° 7,5′	20° 50′	20° 30′
2	$+\varphi/2$	5461	7	48° 7,5′	48° 7,5′	12° 18′	12° 30′
3	$+\varphi/2$	5461	4	47° 57′	48° 18′	20° 37′	20° 30′
4	$+\varphi/2$	5461	7	47° 57′	48° 18′	12° 8′	12° 5′
5	$-\varphi/2$	5461	4	48° 7,5′	48° 7,5′	20° 50′	20° 50′
6	$-\varphi/2$	5461	7	48° 7,5′	48° 7,5′	12° 20′	12° 0′
7	$-\varphi/2$	5461	4	31° 33′	71° 54′	34° 17′	34° 0′
8	$-\varphi/2$	5461	7	31° 33′	71° 54′	21° 18′	21° 30′
9	$-\varphi/2$	5461	4	71° 54′	31° 33′	12° 33′	12° 30′
10	$-\varphi/2$	5461	7	71° 54′	31° 33′	7° 16′	8° 0′
11	$+\varphi/2$	5768	4	47° 57′	47° 57′	20° 42′	20° 30′
12	$+\varphi/2$	5768	7	47° 57′	47° 57′	12° 12′	12° 30′
13	$-\varphi/2$	5768	4	48° 7,5′	47° 46,8′	20° 51′	21° 0′
14	$-\varphi/2$	5768	7	48° 7,5′	47° 46,8′	12° 18′	12° 30′
15	$+\varphi/2$	4358	4	48° 52,5′	48° 52,5′	21° 29′	21° 30′
16	$+\varphi/2$	4358	7	48° 52,5′	48° 52,5′	12° 42′	13° 0′
17	$-\varphi/2$	4358	4	48° 52,5′	48° 52,5′	21° 29′	21° 30′
18	$-\varphi/2$	4358	7	48° 52,5′	48° 52,5′	12° 42′	13° 0′
19	$-\varphi/2$	4358	4	71° 54′	32° 49′	13° 19′	13° 0′

messen. Tab. 2 gibt einen Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Werten. Eine weitere Prüfung der Theorie enthält § 13 (Tab. 3).

Tabelle 2

Nr.	σ	λ (Å)	Y (mm)	α_1	α_2	τ	ε' (ber.)	ε' (gem.)
20	$+\varphi/2$	5461	4	48° 7,5′	48° 7,5′	38° 30′	11° 8′	11° 6′
21	$+\varphi/2$	5461	4	47° 57′	48° 18′	26°	14° 49′	14° 50′
22	$+\varphi/2$	5461	7	47° 57′	48° 18′	26°	9° 6′	9° 0′
23	$+\varphi/2$	5768	4	47° 57′	47° 57′	26°	14° 53′	15° 0′
24	$+\varphi/2$	5768	7	47° 57′	47° 57′	26°	9° 8′	9° 30′

III. Verwendungsmöglichkeiten der Prismensätze

§ 12. Messung von Wellenlängendifferenzen

Die Verwendungsmöglichkeiten der Martensschen Prismensätze beschränken sich nicht nur auf die Untersuchung der Feinstruktur einer Spektrallinie, sondern erstrecken sich auch auf die Messung der Grobstruktur einer Lichtquelle. Hierzu genügen Anordnungen von zwei Prismen.

Zunächst läßt sich mit der in Fig. 5 dargestellten Vorrichtung die Wellenlängendifferenz ($d\lambda$) zweier benachbarter

Linien ermitteln, falls die eine derselben (λ) bekannt ist. Wenn nämlich bei horizontalem kurzen Spalt die Streifen verschwinden, so sind die sich überlagernden Interferenzsysteme beider Linien in Dissonanz. Die relative Wellenlängendifferenz $d\lambda/\lambda$ kann aus zwei aufeinanderfolgenden Stellungen dieser Art berechnet werden. Das gleiche gilt für zwei benachbarte Konsonanzen, d. h. wenn die sich überlagernden Streifen maximale Schärfe haben. Auch sind eine Konsonanz und eine benachbarte Dissonanz benutzbar. — Es seien k bzw. $k + dk$ die (nicht notwendig ganzen) Ordnungszahlen je eines Streifens der Linie λ bzw. $\lambda + d\lambda$. Dann ergibt die Berechnung:

$$dk = \frac{S}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot D, \tag{30}$$

worin

$$D = \lambda \cdot \frac{dN}{d\lambda} \cdot \frac{\sin\varphi \cdot \cos\left(\alpha_1 - \frac{\varphi}{2} - \sigma\right)}{\cos\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2'} - 2\sin\frac{\alpha_1 + \alpha_2 - \varphi}{2} \cdot \cos\left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} - \sigma\right)$$

bedeutet. $\lambda\,(dN/d\lambda)$ muß aus den Eigenschaften des Prismenmaterials bekannt sein. Die Winkel α_1 bzw. α_2 sind praktisch durch die Richtungen von Kollimator- bzw. Fernrohrachse gegeben. α_1' und α_2' berechnen sich daraus nach Gl. (3) und (6). Ist nun dk eine ganze Zahl ($= \varkappa$), so tritt Konsonanz ein, hingegen für $dk = \varkappa \pm {}^1/_2$ Dissonanz. Es sei z. B.:

$$\varkappa + \frac{1}{2} = \frac{S}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot D_1, \quad \varkappa - \frac{1}{2} = \frac{S}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot D_2.$$

Hieraus folgt:

$$\left|\frac{d\lambda}{\lambda}\right| = \frac{\lambda}{S} \cdot \left|\frac{1}{D_1 - D_2}\right|. \tag{31}$$

Ähnlich wird in den anderen Fällen verfahren.

§ 13. Berechnung von Wellenlängen aus der Anzahl gleichzeitig auftretender Streifen

Mit derselben Anordnung läßt sich jedoch auch die Wellenlänge selbst durch Zählung der Streifen eines Interferenzbildes ermitteln, und zwar um so genauer, je höher die Streifenzahl ist. Bedeutet l die Spaltlänge, f' die Kollimatorobjektiv-

brennweite, τ' den Neigungswinkel des Spaltes, so ergibt sich mit genügender Annäherung für die Streifenzahl n:

$$n = \frac{l \cdot S}{f' \cdot \lambda} \cdot \cos \tau' \cdot F. \quad \text{(vgl. Gl. (22))}. \tag{32}$$

Die Gl. (32) wurde auf ihre Richtigkeit vermittelst der in § 11 beschriebenen Apparatur geprüft. Für $\lambda = 5461$ Å war $f' = 36{,}9$ cm, für $\lambda = 4358$ Å $f' = 36{,}1$ cm. Die Spaltlänge l betrug 1,25 mm und 2,33 mm. Die Nummern in der Tab. 3 entsprechen denjenigen der Tab. 1 und 2. Aus Gl. (32) ergibt sich für die Änderung dn der Streifenzahl:

Tabelle 3

Nr.	n (gem.)	n (ber.)	l (mm)	Nr.	n (gem.)	n (ber.)	l (mm)
1	$9{,}4 \pm 0{,}2$	9,47	1,25	16	$12{,}4 \pm 0{,}2$	12,5	1,25
2	$9{,}4 \pm 0{,}3$	9,47	1,25	17	$12{,}6 \pm 0{,}2$	12,5	1,25
7	$40{,}1 \pm 0{,}2$	40,1	1,25	18	$12{,}4 \pm 0{,}2$	12,5	1,25
8	$40{,}1 \pm 0{,}2$	40,1	1,25	19	$6{,}0 \pm 0{,}2$	6,0	2,33
9	$4{,}2 \pm 0{,}3$	4,4	2,33	20	$7{,}2 \pm 0{,}3$	7,46	1,25
10	$4{,}2 \pm 0{,}3$	4,4	2,33	21	$8{,}6 \pm 0{,}2$	8,6	1,25
15	$12{,}6 \pm 0{,}2$	12,5	1,25	22	$8{,}5 \pm 0{,}2$	8,6	1,25

$$\frac{dn}{n} = -\frac{d\lambda}{\lambda} \cdot \left[1 - \lambda \frac{dN'}{d\lambda} \cdot \frac{1}{N'-1} - \lambda \frac{dN}{d\lambda} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dN}\right]. \tag{33}$$

N' ist der Brechungsindex des Kollimatorobjektivmaterials. Der Klammerausdruck ist wegen der Kleinheit von $\lambda \frac{dN'}{d\lambda}$ und $\lambda \frac{dN}{d\lambda}$ für die in Betracht kommenden Materialien von 1 nicht sehr verschieden. Es kann daher gesetzt werden:

$$dn/n \approx -d\lambda/\lambda. \tag{34}$$

Gl. (34) ergibt die Genauigkeit der Wellenlängenmessung durch Streifenzählung.

§ 14. Messung von Wellenlängen durch Zählung von nacheinander auftretenden Streifen

Genauere Ergebnisse liefert eine Apparatur von zwei Prismen, bei der das eine Prisma verschiebbar angeordnet ist. Das eine Flächenpaar soll dabei immer in eine Ebene fallen $\left(\sigma = \pm \frac{\varphi}{2}\right)$. Sind nun $k\lambda$ bzw. $(k + \Delta k) \cdot \lambda$ der Gangunterschied, d bzw. $d + \Delta d$ der Flächenabstand vor bzw.

nach der Verschiebung, so ist: $k\lambda = P \cdot d$, $(k + \Delta k) \cdot \lambda = P\,(d + \Delta d)$, also:

$$\lambda = P \cdot \frac{\Delta d}{\Delta k}. \tag{35}$$

Es ist:

$$P = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha_1} - \cos \alpha_1 \quad \text{für} \quad \sigma = +\frac{\varphi}{2};$$

$$P = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha_2} - \cos \alpha_2 \quad \text{für} \quad \sigma = -\frac{\varphi}{2}.$$

Für $0 \leqq \begin{matrix}\alpha_1 \\ \alpha_2\end{matrix} \leqq \frac{\pi}{2}$ nimmt P die Werte: $(N-1) \leqq P \leqq \sqrt{N^2-1}$ an. P ist also im Sichtbaren bei Flintglas mindestens etwa $=0{,}5$. Δk wird beim Vorübergang der Streifen am Fadenkreuzmittelpunkt gezählt. Δd erhält man durch Messung von d und $d + \Delta d$. Es kann auch ΔS auf einer an der Verschiebevorrichtung angebrachten Teilung abgelesen und hieraus $\Delta d = \Delta S \cdot \sin \varphi$ berechnet werden. Die Wirkungsweise der Apparatur ist also derjenigen des Michelsonschen Interferometers ähnlich, bei welchem $\lambda = 2 \cdot \frac{\Delta d}{\Delta k}$ ist.

§ 15. Geteilter Säulenprismensatz

In Fig. 14 ist der geteilte Säulenprismensatz dargestellt. Die gesamte Vorrichtung muß im Minimum der Ablenkung

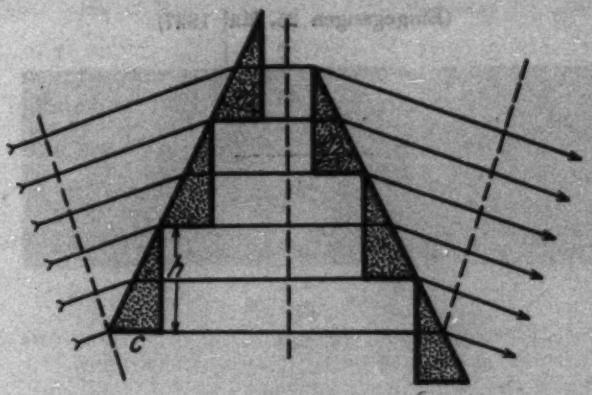


Fig. 14

stehen, da sonst die Regelmäßigkeit der austretenden Teilstrahlenbündel gestört wird. Der äußere Gangunterschied G zwischen zwei benachbarten derselben beträgt $(N-1) \cdot c = (N-1) \cdot h \cdot \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$. G ist immer kleiner als bei einem einfachen

Prismensatz, bei welchem ein Prisma den brechenden Winkel φ, die Höhe h, also die Basis $2c$ hat, während $a = 0$ ist. Der Gangunterschied wird hier: $G' = 2h \sin \frac{\delta_m}{2}$ (δ_m = Min. d. Abl.). Für $\varphi = 58^0\,30'$, $\lambda = 5461$ Å, $N = 1{,}65$ wird $G \approx 0{,}3 \cdot h$ und $G' \approx 0{,}75h$. Der Gangunterschied ist also in diesem Falle beim geteilten Prismensatz weniger als halb so groß, die Anzahl der Teilstrahlenbündel jedoch doppelt so hoch wie bei dem noch ungeteilten. Das Auflösungsvermögen ist daher bei beiden nicht sehr verschieden. Doch ist der Abstand korrespondierender Randstrahlen der austretenden Bündel beim geteilten Prismensatz weniger als halb so groß wie beim ungeteilten, so daß der Winkelabstand zweier benachbarter Hauptmaxima derselben Wellenlänge sich etwa verdoppelt. Diesem Vorzug des geteilten Prismensatzes stehen als Nachteile gegenüber: 1. die Notwendigkeit, die doppelte Anzahl von Prismen zu justieren, 2. die Unmöglichkeit, durch Drehung der Apparatur den Gangunterschied wesentlich zu verändern.

Abschließend sei gesagt, daß für die Untersuchung der Feinstruktur einer Linie der einfache Säulenprismensatz wohl eher in Frage kommt als die anderen Prismensätze.

(Eingegangen 25. Mai 1927)

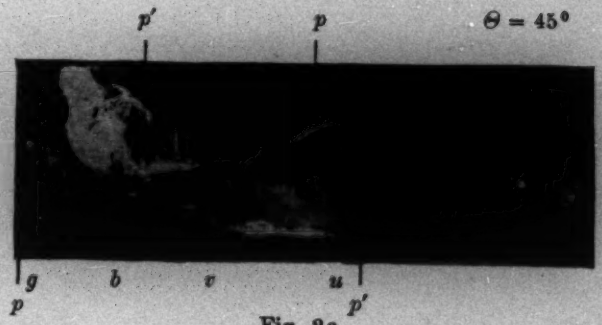


Fig. 2a

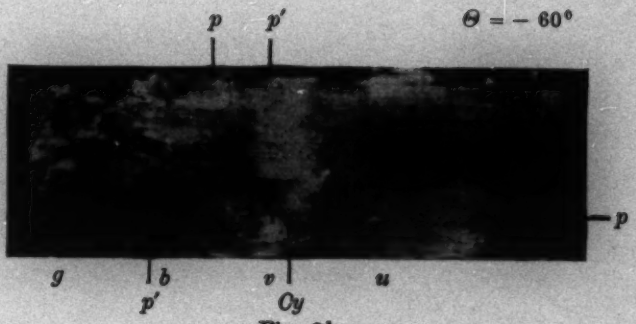


Fig. 2b

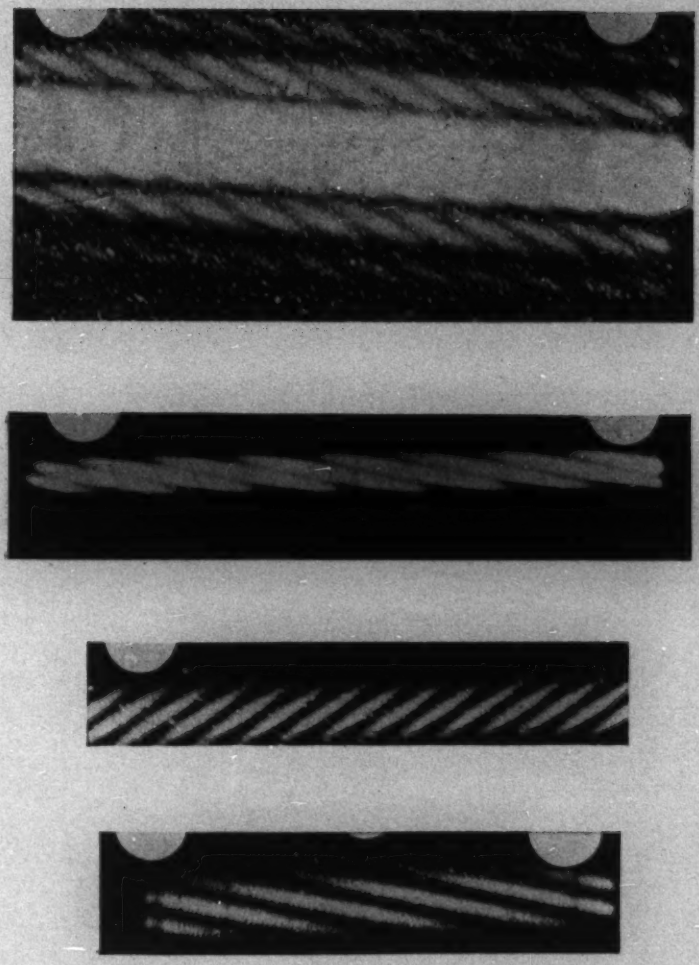


Fig. 13

1927 № 13

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Beugungserscheinungen an Körpern von ellipsoidischer Gestalt;* *von Friedrich Möglich*

Es ist verschiedentlich versucht worden, eine Theorie der Beugung an Ellipsoiden zu entwerfen. Schon Lord Rayleigh[1]) hat, unter der Voraussetzung, daß die Ellipsoide klein sind im Vergleich zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung, Formeln angegeben, die die Störung eines elektromagnetischen Zustandes durch ein der erwähnten Bedingung genügendes Ellipsoid auszudrücken. R. Gans[2]) hat dann diese Methode benutzt, um die Mieschen Untersuchungen[3]) über die Optik trüber Medien zu vervollkommnen. Abraham[4]) und Ehrenhaft[5]) beschäftigen sich mit der Untersuchung der elektrischen Schwingungen eines Rotationsellipsoides, eine Aufgabe, die wesentlich darauf hinausläuft, die Wellengleichung so zu integrieren, daß die elektromagnetischen Grenzbedingungen an der Oberfläche des die Schwingungen erregenden Ellipsoides erfüllt werden können. Diese Aufgabe ist mit den Mitteln der Analysis ohne weiteres zu bewältigen; allerdings werden bei dieser Aufgabe nur solche Funktionen zur Lösung gebraucht, die von der Azimutalkomponente unabhängig sind. In dieser Hinsicht sind die Probleme der Schwingungserregung wesentlich weniger kompliziert als die Beugungsprobleme, bei denen Lösungen der Maxwellschen Gleichungen gesucht werden müssen, die auch von der Azimutalkomponente abhängig sind. Solche Funktionen hat für den Fall des Rotationsellipsoides

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 43. S. 159; 44. S. 28; Scientific Papers 4. S. 283, 305.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 37. S. 881. 1912; 47. S. 270. 1915.

3) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. S. 377. 1908.

4) M. Abraham, Wied. Ann. 66. S. 435. 1898; Math. Ann. 52 S. 81. 1899.

5) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. 113. S. 273. 1904.

Niven[1]) aufgestellt, der zu ihnen geführt wurde, als er versuchte, die Wärmeströmung in einem homogenen Körper, dessen Oberfläche ein Rotationsellipsoid ist, zu berechnen, eine Aufgabe, die noch Heine[2]) ungelöst zurücklassen mußte. Dem Wesen seines Zieles entspricht es, daß Niven nur solche Lösungen suchte, die im Endlichen endlich sind. Diese werden in der vorliegenden Arbeit als Grenzfälle wesentlich allgemeinerer Funktionen reproduziert werden auf einem Wege, der einwandfrei ist, im Gegensatz zu dem, auf dem Niven seine Funktionen findet. Gegen die Nivenschen Untersuchungen kann man vom mathematischen Standpunkte aus dieselben Einwände machen, die seinerzeit Dannacher[3]) und nach ihm Mary Curtis[4]) gegen den von Heine geführten Existenzbeweis für die Funktionen des elliptischen Zylinders erhoben. Aber nicht nur in dieser Hinsicht bedürfen die Nivenschen Untersuchungen einer Erweiterung, sondern auch die Integrale, die im Endlichen einen Pol haben, müssen gesucht werden. Auch diese werden sich als spezielle Fälle gewisser Funktionen im folgenden ergeben.

Besonders wichtig und vereinfachend ist es, wenn man die Integrale der Wellengleichung so in Reihenform darstellen kann, daß ein jedes Glied dieser Reihe für sich der Wellengleichung genügt. Solche Funktionen, die selbst Integrale der Wellengleichung, außerdem gewissermaßen die Elemente der allgemeinen Integrale darstellen, nennen wir Normalintegrale.

K. F. Herzfeld[5]) hat zum erstenmal den Versuch unternommen, die Beugung an Rotationsellipsoiden zu berechnen. Es gelingt ihm nicht, Normalintegrale der Maxwellschen Gleichungen zu finden. Die von ihm aufgestellten Reihen genügen nur in ihrer Gesamtheit den Maxwellschen Gleichungen, nicht aber jedes einzelne Glied. Die Aufstellung der Reihen ist außerordentlich kompliziert, ihre Diskussion nahezu unmöglich und auch von Herzfeld nicht versucht.

---

1) C. Niven, Trans. of the Royal Soc. 171. S. 117. 1880.

2) E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen II, Verlag von Reimer. Berlin 1881, S. 328ff.

3) K. Dannacher, Inaugural-Diss., Zürich 1906.

4) Mary Curtis, Annals of Math. 20. S. 23. 1918.

5) K. F. Herzfeld, Wiener Ber. 120. S. 1587. 1911.

Sudhansukumar Banerji[1]) beschäftigt sich mit der Integration der Wellengleichung in elliptischen Koordinaten. Diese führt er ein durch die Gleichungen

$$x = a\varrho\cos\vartheta;\quad y = b\varrho\cdot\sin\vartheta\cos\varphi;\quad z = c\cdot\varrho\sin\vartheta\sin\varphi.$$

Dann sucht er Lösungen zu gewinnen, die denen in Polarkoordinaten ähnlich sind. Er muß jedoch zugeben, daß die von ihm gefundenen Integrale nur Näherungslösungen darstellen, die nicht einmal den Vorzug der Einfachheit haben.

Es ist bis jetzt noch nie versucht worden, die Beugung an einem dreiachsigen Ellipsoid zu untersuchen. Diese Aufgabe soll im folgenden durchgeführt werden. Dabei zeigt es sich, daß die Lösung für den Fall eines dreiachsigen Ellipsoides keineswegs theoretisch schwieriger zu behandeln ist, als der Fall des Rotationsellipsoides. In beiden Fällen führt die Auflösung der Wellengleichung auf lineare Differentialgleichungen, in denen über zwei verschiedene Parameter passend zu verfügen ist. Gerade diese Bestimmung der beiden Parameter ist die wesentliche Schwierigkeit des Problems. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man jedem der beiden Parameter die Eigenwerte gewisser Integralgleichungen zuordnet und nachweist, daß jedem dieser Eigenwerte ein bestimmter Parameterwert entspricht. Die Integrale der Differentialgleichung werden gewonnen als Lösungen dieser homogenen Integralgleichungen, die durch Verallgemeinerung einer zuerst von Whittaker gebrauchten Methode[2]) aus einem allgemeinen Integral der Wellengleichung abgeleitet werden. Eine Beschränkung auf Rotationsellipsoide wird durch die Theorie in keiner Weise nahegelegt; nur in der numerischen Auswertung werden wir uns auf diesen Spezialfall beschränken, weil allein dieser rechnerich durchführbar erscheint. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß nach Erledigung einiger mathemathischer Vorfragen auch der allgemeine Fall rechnerisch wird durchgeführt werden können.

Die Maxwellschen Gleichungen befriedigen wir durch den Hertzschen Vektor. Dieser unterliegt nur der Be-

1) Sudhansukumar Banerji, Bull. of Calcutta Math. Soc. 1915.
2) E. T. Whittaker, Trans. 5. Int. Congress of Mathematicians, Cambridge 1911.

dingung, daß seine rechtwinkligen Komponenten der Wellengleichung zu genügen haben. Aus ihm leitet man durch einmalige bzw. zweimalige Anwendung der Operation „rot" die elektrische bzw. magnetische Feldstärke her. Wir werden uns daher im folgenden mit der Wellengleichung befassen. Diese wollen wir nicht allgemein integrieren, sondern nur Lösungen suchen, die zeitlich periodisch sind. Diese Lösungen lassen sich darstellen als Produkte von zwei Faktoren, von denen der eine Faktor eine Funktion nur der Raumkoordinaten ist; der andere Faktor ist $e^{i\nu t}$. Die Funktion der Raumkoordinaten muß dann, wie man leicht sieht, der Differentialgleichung

$$\Delta V + \frac{\nu^2}{c^2} V = 0$$

der sogenannten Schwingungsgleichung, genügen. Es sollen Partikularlösungen dieser Differentialgleichung angegeben werden, die geeignet sind, die elektromagnetischen Grenzbedingungen auf einem Ellipsoid zu erfüllen.

I. Teil

Die Integration der Schwingungsgleichung in elliptischen Koordinaten

§ 1. Einführung der elliptischen Koordinaten

Unter elliptischen Koordinaten verstehen wir die drei Wurzeln der folgenden Gleichung dritten Grades in ϱ^2:

$$\frac{x^2}{\varrho^2} + \frac{y^2}{\varrho^2 - p^2} + \frac{z^2}{p^2 - q^2} - 1 = 0; \quad 0 < p < q$$

oder

$$x^2(\varrho^2 - p^2)(\varrho^2 - q^2) + y^2\varrho^2(\varrho^2 - q^2) + z^2\varrho^2(\varrho^2 - p^2) - \varrho^2(\varrho^2 - p^2)(\varrho^2 - q^2) = 0.$$

Durch diese Gleichung wird ϱ^2 als eine Funktion der drei räumlichen Koordinaten x, y, z dargestellt und zwar ist, den drei Wurzeln entsprechend, ϱ^2 eine dreiwertige Funktion der Raumkoordinaten. Der Wert jeder Wurzel, oder wie wir auch sagen wollen, jeder der drei Zweige dieser Funktion, liegt zwischen genau angebbaren Grenzen. Einer der drei Zweige liegt zwischen Null und p^2, wir bezeichnen diesen mit ν^2. Der zweite Zweig, den wir mit μ^2 bezeichnen wollen, liegt zwischen p^2 und q^2; der dritte Zweig schließlich ist immer

größer als q^2 und hat keine obere Grenze. Diesen nennen wir λ^2.

Die Darstellung der kartesischen Koordinaten durch die drei Zweige λ, μ, ν wollen wir hier nur angeben, da die Ableitung derselben bekannt sein dürfte.[1]) Es ergibt sich:

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} x &= \frac{\lambda \cdot \mu \cdot \nu}{p \cdot q}; \quad y = \frac{\sqrt{(\lambda^2 - p^2)(\mu^2 - p^2)(p^2 - \nu^2)}}{p\sqrt{q^2 - p^2}}; \\ z &= \frac{\sqrt{(\lambda^2 - q^2)(q^2 - \mu^2)(q^2 - \nu^2)}}{q\sqrt{q^2 - p^2}}. \end{aligned} \right.$$

Es sei nun ein Ellipsoid mit den Halbachsen l, m, n gegeben. In seinem Mittelpunkt befinde sich ein rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen X-Achse mit der Richtung der Halbachse l, dessen Y-Achse mit der Halbachse m und dessen Z-Achse mit der Halbachse n des Ellipsoides zusammenfällt. Der Polabstand ϑ sei der Winkel zwischen einer beliebigen Geraden durch den Nullpunkt des Koordinatensystems und der X-Achse. Zur Festlegung der Richtung einer Geraden durch den Nullpunkt bedienen wir uns dann noch des in der Y–Z-Ebene befindlichen Azimutes φ. Ein Punkt auf dem Ellipsoid hat die rechtwinkligen Koordinaten[2])

$$x = l\cos\vartheta; \quad y = m\sin\vartheta\cos\varphi; \quad z = n\sin\vartheta\sin\varphi.$$

Da nun andererseits nach den Gleichungen (1) bzw. nach der Definitionsgleichung der elliptischen Koordinaten ein Punkt mit den Koordinaten x, y, z auf einem Ellipsoid mit den Halbachsen

$$\lambda; \quad \sqrt{\lambda^2 - p^2}; \quad \sqrt{\lambda^2 - q^2}$$

---

1) Vgl. z. B. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen I. S. 352. Berlin 1878.

2) Diese Winkelkoordinaten ϑ und φ haben allerdings nicht mehr die einfache geometrische Bedeutung wie die gewöhnlichen Winkelpolarkoordinaten. Sie sind nicht mehr die Richtungswinkel derjenigen Geraden, die durch den Nullpunkt und den fraglichen Punkt hindurchgeht. Ihre Bedeutung ist vielmehr die folgende: Durch den Punkt auf dem Ellipsoid und die zu den konfokalen Ellipsoiden gehörigen beiden orthogonalen Hyperboloidenscharen ist ein Hyperbelast bestimmt, der das betrachtete Ellipsoid in dem betrachteten Punkte senkrecht durchschneidet. Die Richtungswinkel des einen Asymptotenstrahles sind gerade die Größen ϑ und φ.

liegt, so erhalten wir aus (1) folgende Gleichungen:

$$(2)\quad \begin{cases} \cos\vartheta = \dfrac{\mu\nu}{p\cdot q}; \quad \sin\vartheta\cos\varphi = \dfrac{\sqrt{(\mu^2-p^2)(p^2-\nu^2)}}{p\sqrt{q^2-p^2}}; \\ \sin\vartheta\sin\varphi = \dfrac{\sqrt{(q^2-\mu^2)(q^2-\nu^2)}}{q\sqrt{q^2-p^2}}. \end{cases}$$

Die elliptischen Koordinaten haben die Eigenschaft der Orthogonalität. Dies zeigen wir durch die Berechnung des Bogenelementes, dessen Quadrat sich als rein quadratische Form ergeben wird. Zu diesem Zweck differentiieren wir die Gleichungen (1) logarithmisch und erhalten:

$$\begin{aligned} dx &= x\left\{\frac{d\lambda}{\lambda}+\frac{d\mu}{\mu}+\frac{d\nu}{\nu}\right\} \\ dy &= y\left\{\frac{d\lambda\cdot\lambda}{\lambda^2-p^2}+\frac{d\mu\cdot\mu}{\mu^2-p^2}+\frac{d\nu\cdot\nu}{p^2-\nu^2}\right\} \\ dz &= z\left\{\frac{d\lambda\cdot\lambda}{\lambda^2-q^2}+\frac{d\mu\cdot\mu}{q^2-\mu^2}+\frac{d\nu\cdot\nu}{q^2-\nu^2}\right\}. \end{aligned}$$

Hier quadrieren wir und addieren dann. So erhalten wir als Quadrat des Bogenelementes ds:

$$(3)\quad \begin{cases} ds^2 = \dfrac{(\lambda^2-\mu^2)(\lambda^2-\nu^2)}{(\lambda^2-p^2)(\lambda^2-q^2)}\,d\lambda^2 + \dfrac{(\mu^2-\nu^2)(\mu^2-\lambda^2)}{(\mu^2-p^2)(\mu^2-q^2)}\,d\mu^2 \\ \qquad\qquad + \dfrac{(\nu^2-\lambda^2)(\nu^2-\mu^2)}{(\nu^2-p^2)(\nu^2-q^2)}\,d\nu^2. \end{cases}$$

Denn die Koeffizienten der doppelten Produkte

$$d\lambda\cdot d\mu; \quad d\lambda\cdot d\nu; \quad d\mu\cdot d\nu$$

verschwinden identisch, wie man leicht nachrechnet.

Von den Koordinaten λ, μ, ν können wir nun zu anderen elliptischen Orthogonalkoordinaten übergehen. Zum Beispiel können wir solche durch folgende Gleichungen definieren:

$$\alpha = \varphi_1(\lambda); \quad \beta = \varphi_2(\mu); \quad \gamma = \varphi_3(\nu).$$

Diese Koordinaten müssen ebenfalls als elliptische angesprochen werden, denn aus $\alpha = \text{const}$ folgt $\lambda = \text{const}$ usw. Also auch $\alpha = \text{const}$ stellt im Raume der x, y, z Ellipsoide dar, ebenso $\beta = \text{const}$ und $\gamma = \text{const}$ ein- bzw. zweischalige Hyperboloide.

Wir verfügen nun über die Funktion φ_1, indem wir bestimmen: φ_1 sei das elektrostatische Potential, das von einem der Ellipsoide $\lambda = \lambda_0$ hervorgebracht würde, wenn dies eine

elektrostatische Ladung hätte. Ein solches Potential ist durch ein elliptisches Integral erster Gattung dargestellt, nämlich[1]):

$$\varphi_1 = \int \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - p^2)(\lambda^2 - q^2)}}.$$

Indem wir über einen willkürlichen Faktor und durch Festlegung einer der Grenzen des Integrales über eine an sich unwesentliche additive Konstante verfügen, führen wir an Stelle von λ eine neue Variable α durch folgende Gleichung ein:

$$(4) \qquad \alpha = -\int_1^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sqrt{(1-\sigma^2)(\sigma^2 - k'^2)}} \qquad \sigma = \frac{\lambda}{q}; \quad k' = \frac{p}{q}.$$

Suchen wir die zu α inverse Funktion, d. h. versuchen wir λ/q durch α auszudrücken, so werden wir bei der von uns getroffenen Wahl der unteren Grenze des Integrales (4) auf die Jakobische Funktion $dn(\alpha, k)$ geführt, die außer von α noch von dem Parameter $k = \frac{\sqrt{q^2 - p^2}}{q}$, dem sogenannten Modul der elliptischen Funktion, abhängt. Die elliptischen Funktionen $sn(\alpha, k)$ und $cn(\alpha, k)$, die im folgenden auch gebraucht werden, hängen mit der eben eingeführten $dn(\alpha, k)$ durch folgende Gleichungen zusammen:

$$(4a)\ sn(\alpha, k) = \frac{1}{k}\sqrt{1 - dn^2(\alpha, k)}; \quad cn(\alpha, k) = \frac{1}{k}\sqrt{dn^2(\alpha, k) - k'^2},$$

k' nennen wir den komplementären Modul.

In derselben Weise wie λ und α miteinander verknüpft sind, sollen auch die neu einzuführenden β und γ mit bzw. μ und ν zusammenhängen. Wir erhalten:

$$(5) \qquad \lambda = q\,dn(\alpha, k); \quad \mu = q\,dn(\beta, k); \quad \nu = q\,dn(\gamma, k).$$

Für spätere Entwicklungen ist es vorteilhaft, anzumerken, daß die durch (4) definierte Größe α als Funktion der kartesischen Koordinaten x, y, z der Laplaceschen Differentialgleichung genügt:

$$(6) \qquad \Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = 0.$$

Die Gleichungen (5), durch die λ, μ, ν einerseits mit den Größen α, β, γ andererseits verbunden werden, reichen zur

1) Vgl. z. B. M. Planck, Einf. in die Theorie der El. und des Magn. S. 56. Leipzig 1922. Doch beachte man, daß wir λ^2 nannten, was bei Planck $a^2 + \lambda$ ist. Ebenso entsprechen unsere p, q den Planckschen Größen $a^2 - b^2$ bzw. $a^2 - c^2$.

eindeutigen Bestimmung noch nicht aus; denn wir hatten gezeigt, daß die Größen λ, μ, ν gemäß ihrer Definition nicht beliebiger Werte fähig sind, sondern auf bestimmte Intervalle beschränkt werden mußten. Dies hat zur Folge, daß auch die Größen α, β, γ gewissen Beschränkungen unterworfen sind, die sich aus denen für λ, μ, ν eindeutig ermitteln lassen müssen. Betrachten wir z. B. die Größe μ; diese war auf ein reelles Intervall beschränkt, dessen obere Schranke q, dessen untere Schranke p ist. Setzen wir nun in Gleichung (5) $\beta = 0$, so nimmt $dn\,(0)$ den Wert 1 an, und wir erhalten die Gleichung $\mu = q$. Da q die obere Schranke für μ ist, so haben wir in $\beta = 0$ sicher eine Schranke für die Variable β gefunden. Setzen wir andererseits $\beta = -K$, wo K die reelle Viertelperiode der Jakobischen Funktionen darstellt, so ergibt sich die Gleichung:

$$dn(-K) = k' = p/q$$

und daraus der Wert p für die Größe μ. Wir haben also als untere Grenze für die Variable β den Wert $-K$, als obere Grenze den Wert 0 gefunden. Weiter ist die Funktion $dn\,(u)$ für reelle Werte von u reell und im Intervall

$$-K < u < 0$$

monoton wachsend; daraus folgt, daß das Intervall für die Variable β die reelle Achse zwischen $-K$ und 0 ist.

$-K$ ist offenbar auch eine Schranke für die Koordinate γ. Denn γ korrespondiert der Koordinate ν, und das Maximum von ν ist gerade der Wert p. Gehen wir nun auf der reellen Achse von $-K$ aus nach $-2K$, so nimmt $dn\,(u)$ für eine solche Veränderung seines Argumentes dauernd zu, bis es für $u = -2K$ den Wer 1 wieder erreicht hat. Aus den periodischen Eigenschaften der Funktion $dn\,(u)$ erkennt man, daß $dn\,(u)$ für reelle Werte seines Argumentes nur Werte zwischen k' und 1 annehmen kann. Sollen daher die Gleichungen (5) richtig sein, so müssen wir für die Koordinate γ komplexe Werte zulassen. Dabei werden wir das Gebiet der Variablen γ aber so abgrenzen, daß der Wert von $dn\,(u)$ reell bleibt.

Die einzigen Werte von u, für die die Funktion $dn\,(u)$ verschwindet, sind die Werte $u = (2m+1)K + i(2n+1)K'$, wo m und n ganze positive oder negative Zahlen bedeuten und iK' die imaginäre Viertelperiode der Jakobischen Funk-

tionen ist. i ist die imaginäre Einheit. Unter den Punkten von u, die $dn(u)$ zum Verschwinden bringen, müssen wir nun denjenigen aussuchen, der so mit dem Punkte $u = -K$ verbunden werden kann, daß längs einer bestimmten Kurve, die die beiden Punkte verbindet, $dn(u)$ erstens nur reelle Werte und zweitens, Werte zwischen 0 und k' einmal und nur einmal annimmt. Man sieht leicht mit Hilfe der Additionstheoreme der Jakobischen Funktionen und mit Hilfe der imaginären Transformationen von Jakobi[1]), daß der einzige Punkt, der allen beiden Bedingungen genügt, der Punkt $-K \pm iK'$ ist, daß ferner die Kurve, längs deren $dn(u)$ reell ist, durch diejenige Gerade dargestellt ist, die durch die beiden Punkte $-K$ und $-K \pm iK'$ hindurchgeht. Für γ finden wir also als Intervall das Stück einer Geraden parallel zur imaginären Achse, das durch die Punkte $-K$ und $-K + iK'$ begrenzt wird. Durch genau die gleiche Überlegung finden wir für α als Intervall das Stück der imaginären Achse, das zwischen 0 und iK' liegt.

Wir werden nun auch die Gleichungen (1) und (2) auf die elliptischen Koordinaten α, β, γ umrechnen, wobei wir eine bemerkenswert symmetrische Form erhalten werden. Mit Benutzung der Gleichungen (4a) ergibt sich leicht:

$$(7)\quad \begin{cases} x = \frac{q}{k}\, dn\alpha\, dn\beta\, dn\gamma; \quad y = q\,\frac{ik^2}{k}\, cn\alpha\, cn\beta\, cn\gamma; \\ \qquad\qquad\qquad\qquad z = iqk^2\, sn\alpha\, sn\beta\, sn\gamma, \end{cases}$$

$$(8)\quad \begin{cases} \cos\vartheta = \frac{1}{k'}\, dn\beta\, dn\gamma; \quad \sin\vartheta\cos\varphi = \frac{ik}{k'}\, cn\beta\, cn\gamma; \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \sin\vartheta\sin\varphi = k\, sn\beta\, sn\gamma. \end{cases}$$

Die Gleichungen (8) legen eine Erweiterung derjenigen Intervalle nahe, die wir für die Variablen β, γ gefunden haben. Denn bei der eben eingeführten Beschränkung sind die Größen $dn\beta\, dn\gamma$; $icn\beta\, cn\gamma$; $sn\beta\, sn\gamma$ entweder nur positiv oder nur negativ. Da aber der Polabstand ϑ zwischen 0 und π, das Azimut φ zwischen 0 und 2π variiert, so werden auf den linken Seiten von (8) Vorzeichenwechsel auftreten, die durch Veränderungen der β und γ innerhalb der gesetzten Grenzen nicht reproduziert werden könnten.

1) Vgl. z. B.: E. T. Whittaker, G. N. Watson, A course of modern Analysis, S. 491 ff. Cambridge 1920.

Betrachten wir zunächst die Gleichung

$$\cos\vartheta = \frac{1}{k}\, dn\beta\, dn\gamma .$$

Setzen wir hier $\beta = 0$, $\gamma = -K$, so erhalten wir wegen $dn(-K) = k'$, $dn(0) = 1$, $\cos\vartheta = 1$; also entspricht dem Werte $\vartheta = 0$ das Wertepaar $\beta = 0$, $\gamma = -K$. Es ist leicht zu sehen, daß beim Festhalten an den vorhin eingeführten Intervallbegrenzungen das Produkt $dn\beta\, dn\gamma$ immer kleiner als k' ist und nur dann verschwindet, wenn $\gamma = -K + iK'$ ist, da $dn\beta$ nicht verschwinden kann. Es entspricht daher dem Wert $\gamma = -K + iK'$ in eindeutiger Weise der Wert $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. Um nun auch negative Werte darstellen zu können, erweitern wir das Intervall für γ über $-K + iK'$ hinaus bis zu $-K + 2iK'$. Dann müssen wir allerdings das Intervall für β so erweitern, daß in ihm $dn(\beta)$ nie negativ wird. $dn(u)$ ist nun nie negativ, sondern liegt immer zwischen 1 und k', wenn u reell ist. Wir dürfen daher das Intervall für β nur längs der reellen Achse erweitern und haben zu prüfen, ob diese Beschränkung gestattet, auch $\sin\vartheta\cos\varphi$ und $\sin\vartheta\sin\varphi$ vollständig durch β und γ darzustellen.

Die Größen $\sin\vartheta\cos\varphi$ und $\sin\vartheta\sin\varphi$ verschwinden beide für $\vartheta = 0, \pi$. $\vartheta = 0$ entsprach aber dem Wertepaar $\beta = 0$, $\gamma = -K$, und für dieses Wertepaar verschwinden in der Tat $icn\beta\, cn\gamma$ und $sn\beta\, sn\gamma$. Dem Werte $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ entsprach der Wert $\gamma = -K + iK'$, so daß wir erhalten:

$$\cos\varphi = -cn\beta; \qquad \sin\varphi = -sn\beta,$$

da

$$cn(-K + iK') = \frac{ik'}{k}, \quad sn(-K + iK') = -\frac{1}{k}$$

ist.

Gemäß den Gleichungen (4a) ist aber

$$\cos^2\varphi + \sin^2\varphi = sn^2\beta + cn^2\beta = 1,$$

wie es sein muß. Weiter sieht man, daß $icn\beta\, cn\gamma$ und $sn\beta\, sn\gamma$, wenn γ durch den Wert $-K + iK'$ hindurchgeht, ihr Zeichen nicht wechseln, da

$$cn(u - K + iK') = \frac{ik'}{k\, cn\, u}; \quad dn(u - K + iK') = \frac{dn\, u}{k\, cn\, u}$$

und

$$cn(u) = cn(-u); \quad dn(u) = dn(-u)$$

ist. Die in $icn\beta\, cn\gamma$ bzw. $sn\beta\, sn\gamma$ auftretenden Zeichenwechsel müssen also den Nullstellen von $\cos\varphi$ bzw. $\sin\varphi$ entsprechen.

Da nun die Nullstellen von $cn\beta$ an den Stellen $(2n+1)K$ liegen, (bei deren Überschreitung immer Zeichenwechsel eintritt), ferner die von $sn\beta$ an den Stellen $2nK$, so erhalten wir die notwendige Anzahl von Zeichenwechseln dann, wenn wir das Intervall von β wie folgt erweitern: $-K < \beta < 3K$. Wir erhalten also für γ ein Intervall der Länge einer halben imaginären Periode:

$$-K < \gamma < -K + 2iK',$$

für β die Länge einer ganzen reellen Periode:

$$-K < \beta < +3K.$$

Es bleibt nun noch übrig, das Quadrat des Bogenelements auf die Koordinaten α, β, γ umzurechnen. Aus Gleich. (4) folgt

$$q^2 d\lambda^2 = -d\alpha^2(\lambda^2 - p^2)(\lambda^2 - q^2).$$

Analoges für $d\mu^2$ und $d\nu^2$. Unter Berücksichtigung von (3) erhalten wir:

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} ds^2 = -q^2\{&(dn^2\alpha - dn^2\beta)(dn^2\alpha - dn^2\gamma)\,d\alpha^2 \\ &+ (dn^2\beta - dn^2\gamma)(dn^2\beta - dn^2\alpha)\,d\beta \\ &+ (dn^2\gamma - dn^2\alpha)(dn^2\gamma - dn^2\beta)\,d\gamma^2\}. \end{aligned}\right.$$

Es muß hier zunächst verwunderlich erscheinen, daß das Quadrat des Bogenelementes nicht, wie zu erwarten, positiv, sondern negativ definit ist. Der Grund hierfür ist der folgende: Die Größen α und γ ändern sich längs Parallelen zur imaginären Achse der α- bzw. γ-Ebene. Daher sind $d\alpha$ und $d\gamma$ rein imaginäre Größen, deren Quadrate natürlich negativ sind, und die so die Kompensation des Minuszeichens bewirken. $d\beta$ ist reell, jedoch ist der Koeffizient von $d\beta^2$ negativ, weil nach Voraussetzung $dn^2\alpha > dn^2\beta$ ist. Daher ist der Wert von ds^2 immer positiv, wie es auch sein muß.

Wir hätten durch imaginäre Transformationen die Möglichkeit, zu reellen Koordinaten überzugehen, so daß sich in diesen auch die quadratische Form des Bogenelementes als positiv definite Form schreiben läßt. Diesen kleinen Vorteil würden wir jedoch durch den Verlust der bemerkenswerten Symmetrie in den Formeln (7) und (8) erkaufen, eine Symmetrie, die uns erst in einem der folgenden Paragraphen von großem Nutzen sein wird. Wir haben es daher vorgezogen, zunächst die Größen α, β, γ in der hier eingeführten Form beizubehalten.

§ 2. Die Differentialgleichung $\Delta V + x^2 V = 0$ in elliptischen Koordinaten

Wir finden durch Differentiation:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial \alpha}\cdot\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial \gamma}\cdot\frac{\partial \gamma}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2}\left(\frac{\partial \beta}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial V}{\partial \alpha}\frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2}$$
$$+ \frac{\partial V}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial \gamma}\cdot\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + 2\left\{\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha\,\partial \beta}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial x}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha\,\partial \gamma}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right) + \frac{\partial^2 V}{\partial \beta\,\partial \gamma}\left(\frac{\partial \beta}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)\right\}.$$

Bilden wir dieselben Ausdrücke für die Differentiation nach y und z, so finden wir, daß der Ausdruck ΔV 1. die Differentialquotienten $\frac{\partial V}{\partial \alpha}, \frac{\partial V}{\partial \beta}, \frac{\partial V}{\partial \gamma}$ nicht enthält; denn deren Koeffizienten sind bzw. $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$, die gemäß Gleichung (6) verschwinden; 2. die Differentialquotienten $\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha\,\partial \beta}, \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha\,\partial \gamma}, \frac{\partial^2 V}{\partial \beta\,\partial \gamma}$ fallen heraus wegen der Orthogonalität der α, β, γ; 3. die Koeffizienten von $\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}$ sind bzw.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z}\right)^2;\quad \left(\frac{\partial \beta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial z}\right)^2;$$
$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial z}\right)^2.$$

Wir erinnern nun daran, daß wir die Größen α, β, γ als Potentiale eingeführt haben. In dieser Terminologie fortfahrend können wir sagen, daß die Differentialquotienten, die in den Koeffizienten von $\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}$ auftreten, nämlich

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x}, \frac{\partial \alpha}{\partial y}, \frac{\partial \alpha}{\partial z}, \frac{\partial \beta}{\partial x} \cdots \frac{\partial \gamma}{\partial z}$$

die rechtwinkligen Komponenten des Gradienten von bzw. α, β, γ sind, und so können wir sagen, daß die Koeffizienten von $\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}$ nichts anderes sind als die Quadrate der absoluten Beträge dieser Gradienten. Nun läßt sich aber der absolute Betrag eines Gradienten sehr leicht durch einen Differentialquotienten ausdrücken; bezeichnet nämlich s_n die Richtung der stärksten Änderung eines Potentiales φ, so ist

$$|\operatorname{grad}\varphi| = \frac{\partial \varphi}{\partial s_n}.$$

Fragen wir nun in unserem Falle, durch welche Eigenschaft die Richtung des stärksten Abfalls von z. B. α gekennzeichnet ist, so sehen wir sofort, daß in dieser Richtung sich die beiden anderen Koordinaten nicht ändern; es ist also längs s_n:

$$\frac{\partial \beta}{\partial s_n} = \frac{\partial \gamma}{\partial s_n} = 0.$$

Das Quadrat des Bogenelements in der Richtung s_n ist also nach Gleichung (9), da $d\beta = d\gamma = 0$ sind, gegeben durch:

$$ds_n^2 = -d\alpha^2 \cdot q^2 \cdot (dn^2\alpha - dn^2\beta)(dn^2\alpha - dn^2\gamma).$$

Und daraus dann:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z}\right)^2 = -\frac{1}{q^2(dn^2\alpha - dn^2\beta)(dn^2\alpha - dn^2\gamma)}.$$

Analoges für β und γ.

Nunmehr bereitet es keine Schwierigkeiten, die Differentialgleichung $\Delta V + \varkappa^2 V = 0$ auf elliptische Koordinaten umzurechnen; indem wir aus dem Ausdruck für ΔV den Faktor

$$-\frac{1}{q^2(dn^2\alpha - dn^2\beta)(dn^2\alpha - dn^2\gamma)(dn^2\beta - dn^2\gamma)}$$

herausziehen, erhalten wir

$$-\frac{1}{q^2(dn^2\alpha - dn^2\beta)(dn^2\alpha - dn^2\gamma)(dn^2\beta - dn^2\gamma)}$$
$$\cdot \Big\{(dn^2\beta - dn^2\gamma)\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} + (dn^2\gamma - dn^2\alpha)\frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2}$$
$$+ (dn^2\alpha - dn^2\beta)\frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}\Big\} + \varkappa^2 V = 0$$

oder, indem wir mit diesem Faktor herauf multiplizieren

$$(10)\quad \begin{cases} (dn^2\beta - dn^2\gamma)\dfrac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} + (dn^2\gamma - dn^2\alpha)\dfrac{\partial^2 V}{\partial \beta^2} \\ \qquad + (dn^2\alpha - dn^2\beta)\dfrac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2} \\ = \omega^2(dn^2\alpha - dn^2\beta)(dn^2\alpha - dn^2\gamma)(dn^2\beta - dn^2\gamma^2)V, \end{cases}$$

wo wir $\varkappa \cdot q = \omega$ gesetzt haben.

§ 8. Die linearen gewöhnlichen Differentialgleichungen, die aus Gleichung (10) resultieren

Wir suchen jetzt Lösungen der Differentialgleichung (10), die sich als Produkte von drei Funktionen darstellen lassen, derart, daß die eine Funktion nur von α, die zweite nur von β und die dritte nur von γ abhängt. Sei $A \cdot B \cdot C$ ein solches

Produkt, wo A Funktion von α, B von β und C von γ allein ist; ferner genüge $A \cdot B \cdot C$ als Funktion von α, β und γ der Differentialgleichung (10). Setzen wir jetzt β und γ konstant, so erhalten wir für A folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 A}{d\alpha^2} = (m_1\, dn^4\alpha + E_1\, dn^2\alpha + H_1) \cdot A$$

m_1, E_1, H_1 Konstante.

Entsprechend für B und C:

$$\frac{d^2 B}{d\beta^2} = (m_2\, dn^4\beta + E_2\, dn^2\beta + H_2) \cdot B,$$

$$\frac{d^2 C}{d\gamma^2} = (m_3\, dn^4\gamma + E_3\, dn^2\gamma + H_3) \cdot C.$$

Wir multiplizieren die erste Differentialgleichung mit $(dn^2\beta - dn^2\gamma)\, B \cdot C$, die zweite mit $(dn^2\gamma - dn^2\alpha)\, A \cdot C$, die dritte mit $(dn^2\alpha - dn^2\beta)\, A \cdot B$; dann addieren wir. So erhalten wir auf der linken Seite, wenn wir noch $A \cdot B \cdot C$ mit V bezeichnen:

$$(dn^2\beta - dn^2\gamma)\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} + (dn^2\gamma - dn^2\alpha)\frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2} + (dn^2\alpha - dn^2\beta)\frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}$$

also gerade die linke Seite der Gleichung (10). Auf der rechten Seite erhalten wir:

$$\begin{aligned} &m_1\, dn^4\alpha(dn^2\beta - dn^2\gamma) + m_2\, dn^4\beta(dn^2\gamma - dn^2\alpha) \\ &+ m_3\, dn^4\gamma(dn^2\alpha - dn^2\beta) + dn^2\alpha\, dn^2\beta(E_1 - E_2) \\ &+ dn^2\alpha\, dn^2\gamma(E_3 - E_1) + dn^2\beta\, dn^2\gamma(E_2 - E_3) \\ &+ dn^2\beta(H_1 - H_3) + dn^2\gamma(H_2 - H_1) + dn^2\alpha(H_3 - H_2). \end{aligned}$$

Soll das System der drei Differentialgleichungen mit (10) äquivalent sein, so müssen auch die rechten Seiten übereinstimmen, d. h. es müssen die mit E_ν und H_ν multiplizierten Größen herausfallen. Dies geschieht dann und immer nur, wenn

$$E_1 = E_2 = E_3 = E; \quad H_1 = H_2 = H_3 = H$$

ist, wo E und H zwei zunächst willkürliche Konstante bedeuten. Rechts bleiben nur die Größen übrig, die mit bzw. m_1, m_2, m_3 multipliziert sind, und diese stimmen dann und nur dann mit der rechten Seite von (10) überein, wenn wir setzen

$$m_1 = m_2 = m_3 = \omega^2.$$

Wir haben also ein Integral der Schwingungsgleichung durch eine einzige Funktion eines Argumentes $f_1(u)$ in folgender Weise dargestellt:

$$f_1(\alpha) \cdot f_1(\beta) \cdot f_1(\gamma).$$

Der Unterschied im Verhalten der Funktionen wird durch die verschiedenen Intervalle der α, β, γ gewährleistet.

Den weiteren Untersuchungen haben wir also die Differentialgleichung

$$(11) \qquad \frac{d^2 f}{d\psi^2} - (\omega^2 dn^4\psi + E dn^2\psi + H) f = 0$$

zugrunde zu legen.

Die Differentialgleichung (11) enthält zwei Parameter E und H. Diese bestimmen wir so, daß die Integrale der Differentialgleichung (11) periodische Funktionen der Variablen ψ werden.

Setzen wir ω gleich Null, so geht (11) in die Differentialgleichung der Funktionen von Lamé über. Die Forderung periodischer Integrale der Differentialgleichung läßt sich dann nur erfüllen, wenn $E = -n(n+1)$ (n ganze positive Zahl)[1]) und $H - n(n+1)$ die Wurzel einer bestimmten algebraischen Gleichung vom Grade $\frac{n}{2}$ oder $\frac{n-1}{2}$ wird.

Sei $f(\psi)$ eine Lösung der Differentialgleichung (11) und $F(\beta,\gamma) = f(\beta)\cdot f(\gamma)$, so ersieht man sofort, daß $F(\beta,\gamma)$ folgender partiellen Differentialgleichung genügt:

$$(12) \frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2} - [\omega^2(dn^4\beta - dn^4\gamma) + E(dn^2\beta - dn^2\gamma)] F = 0.$$

Diese Differentialgleichung hat den großen Vorteil, nur noch eine Konstante, nämlich E, zu enthalten, während die Konstante H sich bei der Differenzbildung herausgehoben hat.

Die Größen β und γ sind durch die Gleichungen (8) mit dem Polabstand ϑ und dem Azimut φ verknüpft. Die Funktion F kann daher auch als eine Funktion von ϑ und φ angesehen werden, und wir wollen ermitteln, welcher Differentialgleichung sie als Funktion von ϑ und φ zu genügen hat. Es ist also unsere Aufgabe, die Differentialgleichung (12) mit Hilfe der Gleichungen (8) umzurechnen. Hier sind die Umrechnungsgleichungen:

---

1) Nach Whittaker, Watson, a. a. O. S. 564 lautet die Lamésche Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 A}{d\alpha^2} = \{n(n+1)k^2 sn^2\alpha + A\} A$$

was, wegen $k^2 sn^2\alpha = 1 - dn^2\alpha$, mit unserer Behauptung übereinstimmt.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{\partial F}{\partial \vartheta}\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \beta^2} + \frac{\partial F}{\partial \varphi}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta^2} + 2\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial \varphi}\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}.$$

Analoges für $\frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2}$.

Aus der ersten der Gleichungen (8) folgern wir:

$$\sin\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial \beta} = \frac{k^2}{k'} sn\beta\, cn\beta\, dn\gamma$$

und daher:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta} = \frac{k^2}{k'}\frac{1}{\sin\vartheta} sn\beta\, cn\beta\, dn\gamma; \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma} = \frac{k^2}{k'}\frac{1}{\sin\vartheta} sn\gamma\, cn\gamma\, dn\beta.$$

Aus der zweiten und dritten der Gleichungen (8) ergibt sich:

$$\operatorname{tg}\varphi = -ik'\frac{sn\beta\, sn\gamma}{cn\beta\, cn\gamma}; \quad \frac{1}{\cos^2\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = -ik'\frac{sn\gamma}{cn\gamma}\cdot\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{sn\beta}{cn\beta}\right),$$

daraus dann:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = -ik'\cos^2\varphi \frac{sn\gamma}{cn\gamma}\frac{dn\beta(sn^2\beta + cn^2\beta)}{cn^2\beta}$$

$$= \frac{ik^2}{k'}\frac{1}{\sin^2\vartheta} sn\gamma\, cn\gamma\, dn\beta$$

oder:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} = \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \gamma} = \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}.$$

Aus dieser Gleichung folgern wir sofort, daß

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} - \frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma} = 0$$

ist und daß somit der gemischte Differentialquotient $\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial \varphi}$ nicht auftritt. Aus denselben Gleichungen schließen wir auf

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta^2} = \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \gamma \partial \beta} - \frac{i\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \gamma^2}.$$

Daher wird auch der Differentialquotient $\partial F/\partial \varphi$ nicht auftreten. Endlich können wir noch den Schluß ziehen, daß

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma}\right)^2 = \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left[\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2 - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\right)^2\right]$$

ist. Aus

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta} = -i\sin\vartheta\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma}; \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma} = -i\sin\vartheta\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}$$

folgt ferner

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \beta^2} = -i \sin\vartheta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta \partial \gamma} + \cot\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2;$$

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \gamma^2} = -i \sin\vartheta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta \partial \gamma} + \cot\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\right)^2$$

oder

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \beta^2} - \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \gamma^2} = \cot\vartheta \left[\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2 - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\right)^2\right]$$

und damit haben wir gezeigt, daß

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2}$$

übergeht in

$$\left[\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2 - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\right)^2\right] \cdot \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} + \cot\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}\right].$$

Man berechnet weiter leicht den Ausdruck $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2 - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\right)^2$ und findet für ihn:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \beta}\right)^2 - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \gamma}\right)^2 = dn^2\beta - dn^2\gamma.$$

Schließlich ergibt sich noch aus (8)

$$dn^2\beta + dn^2\gamma = \cos^2\vartheta + k^2 \sin^2\vartheta \cos^2\varphi + k'^2.$$

Damit haben wir auch das gesuchte Ergebnis gefunden: Die Funktion F, die in ihrer Abhängigkeit von den Koordinaten β und γ der Differentialgleichung (12) genügt, muß als Funktion von ϑ und φ ein Integral folgender Differentialgleichung sein:

$$(13) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} + \cot\vartheta \dfrac{\partial F}{\partial \vartheta} + \dfrac{1}{\sin^2\vartheta} \dfrac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \\ \quad - [\omega^2(\cos^2\vartheta + k^2 \sin^2\vartheta \cos^2\varphi) + E] \cdot F = 0, \end{cases}$$

wo wir E für $E + \omega^2 k'^2$ gesetzt haben.

Für E fügen wir folgende Bedingung hinzu: Es sei E so bestimmt, daß die Integrale von (13) auf einer Kugelfläche endlich, eindeutig und stetig sind. Für $\omega = 0$ würde daraus folgen:

$$E = -n(n+1).$$

Denn für $\omega = 0$ geht die Differentialgleichung (13) in die bekannte Differentialgleichung der Kugelflächenfunktionen über, und es ist bekannt, daß nur dann Integrale dieser Differentialgleichung mit den geforderten Eigenschaften vorhanden sind, wenn wir die Größe E in der eben genannten Weise wählen.

§ 4. Das allgemeine Integral der Wellengleichung und eine daraus folgende Integralgleichung für die Integrale der Differentialgleichung (13)

Häufig wird in der Wellenoptik ein allgemeines Integral der Wellengleichung gebraucht, daß wir in folgender Form für unsere Zwecke benutzen wollen[1]):

$$(14)\quad \left\{ w = \int_{\vartheta_0=0}^{\pi} \int_{\varphi_0=-\pi}^{\pi} \Phi(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0 + ct) \cdot Y(\vartheta_0, \varphi_0)\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 .\right.$$

Sucht man das allgemeine Integral der Wellengleichung für zeitlich periodische Zustände, bzw. das allgemeine Integral der Schwingungsgleichung $\Delta V + \varkappa^2 V = 0$, so findet man leicht aus (14):

$$(15)\quad V = \int_{\vartheta_0=0}^{\pi} \int_{\varphi_0=-\pi}^{\pi} e^{i\varkappa(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)}\, Y(\vartheta_0;\varphi_0)\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 .$$

Bezeichne nun f eine Lösung der Differentialgleichung (11), dann ist $F = f(\beta)\cdot f(\gamma)$ ein Integral von (12), bzw. als Funktion der Koordinaten ϑ und φ ein Integral von (13). Als solches werde die Funktion mit $F(\vartheta, \varphi)$ bezeichnet. Es ist dann sicher $f(\alpha)\cdot F(\vartheta, \varphi)$ ein Integral der Differentialgleichung $\Delta V + \varkappa^2 V = 0$, und wir können daher erwarten, daß sich $f(\alpha) F(\vartheta, \varphi)$ in der Form

$$(16)\quad f(\alpha) F(\vartheta, \varphi) = \int_{\vartheta_0=0}^{\pi} \int_{\varphi_0=-\pi}^{\pi} e^{i\varkappa(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)} \cdot Y(\vartheta_0, \varphi_0)\, d\vartheta_0\, d\varphi_0$$

darstellen läßt. Nach den Gleichungen (7) und (8) rechnen wir jetzt das Integral auf die Koordinaten α, ϑ, φ um und finden:

$$16a)\quad \left\{ f(\alpha) F(\vartheta, \varphi) = \int_{0}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega(d\,n_\alpha\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\,n_\alpha\sin\vartheta\cos\varphi\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + i\,k\,n_\alpha\sin\vartheta\sin\varphi\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)} \cdot Y(\vartheta_0, \varphi_0)\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 \right.$$

wo wiederum $\varkappa \cdot q$ gleich ω gesetzt ist. Die zunächst willkürliche Funktion $Y(\vartheta_0\, \varphi_0)$ setzen wir gleich $\sin\vartheta_0\, H(\vartheta_0, \varphi_0)$, wo $H(\vartheta_0\, \varphi_0)$ ebenfalls eine zunächst willkürliche Funktion be-

1) E. T. Whittaker, Math. Ann. 57. S. 342. 1902 oder J. Picht, Ann. d. Phys. 77. S. 685. 1925.

deutet. Schließlich setzen wir α einer willkürlichen Konstanten gleich, z. B. $\alpha = 0$. Es ist nun:

$$dn\,0 = 1, \quad cn\,0 = 1, \quad sn\,0 = 0.$$

So erhalten wir für $F(\vartheta, \varphi)$ eine Integraldarstellung folgender Form:

$$(17)\quad F(\vartheta, \varphi) = c \int_0^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\cos\varphi\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)} \cdot H(\vartheta_0\,\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0.$$

Jetzt soll die willkürliche Funktion $H(\vartheta_0, \varphi_0)$ so bestimmt werden, daß die durch das Integral (17) dargestellte Funktion $F(\vartheta, \varphi)$ der Differentialgleichung (13) genügt. Dabei wollen wir fordern, daß $H(\vartheta_0, \varphi_0)$ auf einer Kugelfläche (also für $0 < \vartheta_0 < \pi$, $-\pi < \varphi_0 < \pi$) endlich, eindeutig und stetig ist. Wir sehen sofort, daß diese Annahme hinreicht, damit auch die durch (17) dargestellte Funktion $F(\vartheta, \varphi)$ denselben Bedingungen genügt. Wenn dann noch die durch (17) dargestellte Funktion die Differentialgleichung (13) befriedigt, so haben wir sicher damit den ersten Schritt zur Integration der Schwingungsgleichung in elliptischen Koordinaten getan.

Um die Bestimmung der Funktion $H(\vartheta_0\,\varphi_0)$ durchführen zu können, beweisen wir einen Satz, der sich folgendermaßen formulieren läßt:

Bezeichne der Operator $D_{\vartheta,\varphi}$ die Operation

$$D_{\vartheta,\varphi} = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - \omega^2(\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi),$$

so genügt die in (17) auftretende Funktion

$$e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\cos\varphi\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)} = e^{i\omega\varrho}$$

als Funktion der Variablen ϑ, φ, ϑ_0, φ_0 der Differentialgleichung

$$D_{\vartheta,\varphi}(e^{i\omega\varrho}) = D_{\vartheta_0,\varphi_0}(e^{i\omega\varrho})$$

wo $D_{\vartheta_0,\varphi_0}$ diejenige Operation bedeutet, die aus $D_{\vartheta,\varphi}$ hervorgeht, wenn man ϑ durch ϑ_0 und φ durch φ_0 ersetzt.

Wir führen den Beweis dieses Satzes durch Ausrechnen etwas allgemeiner, indem wir zeigen, daß die Funktion

$$e^{i\omega(a\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + b\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + c\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)}$$

immer der Differentialgleichung $D_{\vartheta,\varphi}(f) = D_{\vartheta_0,\varphi_0}(f)$ genügt, wenn wir die Größen a, b, c der Nebenbedingung

$$a^2 - c^2 = 1; \quad b^2 - c^2 = k^2$$

unterwerfen.

Es ist:

$$f = e^{i\omega\varrho}, \quad \varrho = (a\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + b\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + c\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)$$

$$\frac{\partial f}{\partial\vartheta} = i\omega e^{i\omega\varrho}(-a\sin\vartheta\cos\vartheta_0 + b\cos\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + c\cos\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0),$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\vartheta^2} = -\omega^2 e^{i\omega\varrho}(-a\sin\vartheta\cos\vartheta_0 + b\cos\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + c\cos\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)^2 - i\omega\varrho e^{i\omega\varrho},$$

$$\frac{\partial f}{\partial\varphi} = +i\omega e^{i\omega\varrho}(-b\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\cos\varphi_0 + c\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\sin\varphi_0),$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} = -\omega^2 e^{i\omega\varrho}(-b\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\cos\varphi_0 + c\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\sin\varphi_0)^2 - i\omega(\varrho - a\cos\vartheta\cos\vartheta_0)e^{i\omega\varrho}.$$

Daraus:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\vartheta^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial\vartheta_0^2} = -\omega^2 e^{i\omega\varrho}\{a^2[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0] - [\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0]\cdot[b^2\cos^2\varphi\cos^2\varphi_0 + c^2\sin^2\varphi\sin^2\varphi_0] - 2bc[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0]\sin\varphi\sin\varphi_0\cos\varphi\cos\varphi_0\},$$

$$\cot\vartheta\frac{\partial f}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta_0\frac{\partial f}{\partial\vartheta_0} = -i\omega e^{i\omega\varrho}\left\{b\frac{\cos\varphi\cos\varphi_0}{\sin\vartheta\sin\vartheta_0}[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0] + c\frac{\sin\varphi\sin\varphi_0}{\sin\vartheta\sin\vartheta_0}[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0]\right\},$$

$$\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} - \frac{1}{\sin^2\vartheta_0}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi_0^2} = -\omega^2 e^{i\omega\varrho}\{b^2[\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0\sin^2\varphi - \sin^2\vartheta\cos^2\varphi\sin^2\varphi_0] + c^2[\sin^2\vartheta_0\sin^2\varphi_0\cos^2\varphi - \sin^2\vartheta\sin^2\varphi\cos^2\varphi_0] + 2bc\sin\varphi\sin\varphi_0\cos\varphi\cos\varphi_0[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0]\} + i\omega e^{i\omega\varrho}\left\{b\frac{\cos\varphi\cos\varphi_0}{\sin\vartheta\sin\vartheta_0}[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0] + c\frac{\sin\varphi\sin\varphi_0}{\sin\vartheta\sin\vartheta_0}[\sin^2\vartheta - \sin^2\vartheta_0]\right\}.$$

Hier addieren wir und erhalten:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$
$$-\left[\frac{1}{\sin\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial\vartheta_0}\left(\sin\vartheta_0\frac{\partial f}{\partial\vartheta_0}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta_0}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi_0^2}\right]$$
$$=-\omega^2 e^{i\omega\varrho}\{a^2[\cos^2\vartheta_0-\cos^2\vartheta]-b^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi\cos^2\varphi_0$$
$$-b^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi\sin^2\varphi_0+b^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0\cos^2\varphi$$
$$+b^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0\sin^2\varphi-c^2\sin^2\vartheta\sin^2\varphi\sin^2\varphi_0$$
$$-c^2\sin^2\vartheta\sin^2\varphi\cos^2\varphi_0+c^2\sin^2\vartheta_0\sin^2\varphi_0\sin^2\varphi$$
$$+c^2\sin^2\vartheta_0\sin^2\varphi_0\cos^2\varphi\}$$
$$=-\omega^2 e^{i\omega\varrho}\{a^2[\cos^2\vartheta_0-\cos^2\vartheta]+b^2[\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0$$
$$-\sin^2\vartheta\cos^2\varphi]+c^2[\sin^2\vartheta_0\sin^2\varphi_0-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi]\},$$

oder wegen der Nebenbedingungen, die a, b und c zu erfüllen haben:

$$D_{\vartheta\varphi}e^{i\omega\varrho}=D_{\vartheta_0\varphi_0}e^{i\omega\varrho}. \tag{18}$$

Mit Hilfe des Operators $D_{\vartheta\varphi}$ schreibt sich die Differentialgleichung (13), der die durch (17) dargestellte Funktion $F(\vartheta,\varphi)$ genügen soll, in der Form:

$$D_{\vartheta\varphi}[F(\vartheta\varphi)]-E'F(\vartheta,\varphi)=0.$$

Wegen (17) ist aber

$$D_{\vartheta\varphi}F(\vartheta\varphi)=\text{const}\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}D_{\vartheta\varphi}[e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}]$$
$$\cdot H(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0$$

und wegen (18)

$$D_{\vartheta\varphi}F(\vartheta\varphi)=\text{const}\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}D_{\vartheta_0\varphi_0}[e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}]$$
$$\cdot H(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

Nun betrachten wir das Integral

$$\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial\vartheta_0}\left(\sin\vartheta_0\frac{\partial e^{i\omega\varrho}}{\partial\vartheta_0}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\sin^2\vartheta_0}\frac{\partial^2 e^{i\omega\varrho}}{\partial\varphi_0^2}\right\}H(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

Dies integrieren wir zweimal partiell nach ϑ_0 und zweimal partiell nach φ_0. So erhalten wir:

$$\left\{\sin\vartheta_0\int_{-\pi}^{\pi}\left[\frac{\partial e^{i\omega\varrho}}{\partial\vartheta_0}H(\vartheta_0\varphi_0)-\frac{\partial H}{\partial\vartheta_0}e^{i\omega\varrho}\right]d\varphi_0\right\}_{\vartheta_0=0}^{\vartheta_0=\pi}$$

$$+\int_0^{\pi}\frac{1}{\sin\vartheta_0}\left[\frac{\partial e^{i\omega\varrho}}{\partial\varphi_0}H-\frac{\partial H}{\partial\varphi_0}e^{i\omega\varrho}\right]_{\varphi_0=-\pi}^{\varphi_0=\pi}d\vartheta_0$$

$$+\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}e^{i\omega\varrho}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial\vartheta_0}\left(\sin\vartheta_0\frac{\partial H}{\partial\vartheta_0}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta_0}\frac{\partial^2 H}{\partial\varphi_0^2}\right\}\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

Das erste der beiden einfachen Integrale verschwindet, weil $\sin\vartheta_0$ für $\vartheta_0=0$ und π gleich Null ist, und nach Voraussetzung H für reelle Werte von φ_0 zwischen $-\pi$ und π endlich, eindeutig und stetig ist. Das zweite einfache Integral verschwindet, weil der in der inneren eckigen Klammer stehende Ausdruck in bezug auf φ_0 von der Periode 2π ist, und weil man die Differenz von zwei Funktionswerten zu bilden hat, deren Variable φ_0 den Unterschied 2π aufweist. Wir finden somit die bemerkenswerte Gleichung:

$$D_{\vartheta\varphi}F(\vartheta\varphi)=c\cdot\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\cdot D_{\vartheta_0\varphi_0}(H(\vartheta_0\varphi_0))\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

Daraus und aus Gleichung (17) folgt:

$$D_{\vartheta,\varphi}F(\vartheta,\varphi)-E'\cdot F(\vartheta,\varphi)$$
$$=c\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\cdot\{D_{\vartheta_0\varphi_0}H(\vartheta_0\varphi_0)-E'\cdot H(\vartheta_0\varphi_0)\}\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

Soll nun

$$D_{\vartheta,\varphi}F(\vartheta,\varphi)-E'\cdot F(\vartheta,\varphi)=0$$

sein, d. h. soll $F(\vartheta,\varphi)$ der Differentialgleichung (13) genügen, so ist offenbar dafür hinreichend, daß auch $H(\vartheta\varphi)$ der Differentialgleichung (13) genügt. Da wir forderten, H soll auf einer Kugelfläche endlich, eindeutig und stetig sein, so erkennen wir, daß eine Lösung der Differentialgleichung (13), die den gestellten Bedingungen genügt, auch als Lösung folgender homogenen Integralgleichung gefunden werden kann:

$$(19)\quad F(\vartheta,\varphi)=\lambda\int_0^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\cdot F(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

An die Stelle des in der Integralgleichung auftretenden Kernes

$$K_1(\vartheta, \varphi, \vartheta_0, \varphi_0) = e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)} \tag{20}$$

können, wie man sofort sieht, auch zwei andere Kerne gesetzt werden, nämlich

$$\begin{cases} K_2(\vartheta, \varphi, \vartheta_0 \varphi_0) = e^{-\omega(k'\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + \sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)} \\ K_3(\vartheta, \varphi, \vartheta_0 \varphi_0) = e^{i\omega(k'\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + ik\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)}, \end{cases} \tag{20a}$$

denn man hat in der auf S. 627 auftretenden e-Funktion nur $a = 0$, d. h. $c = i\,b = ik'$ bzw. $b = 0$, d. h. $c = ik\ a = k'$ zu setzen.

§ 5. Reihenentwicklungen für die Kerne

Die Weiterentwicklung der Theorie beruht auf einer Reihendarstellung der Kerne (20) und (20a), die nach Kugelflächenfunktionen fortschreitet. Um zu dieser zu gelangen, leiten wir kurz einen Satz über die Form spezieller Integrale der Schwingungsgleichung ab.

Wir suchen die Differentialgleichung $\Delta V + x^2 V = 0$ dadurch zu integrieren, daß wir den Ansatz

$$V = R\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \Phi(x, y, z)$$

machen, wo die Funktion R die Variablen x, y, z nur in der Verbindung $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ enthält, und Φ der Laplaceschen Differentialgleichung genügen soll. Setzen wir

$$\varrho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

so finden wir leicht, daß unter den gemachten Voraussetzungen $\Delta(R\Phi) + x^2(R\Phi) = 0$ übergeht in

$$\Phi\left(\frac{d^2R}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho} + x^2 R\right) + \frac{1}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho}\left(x\frac{\partial\Phi}{\partial x} + y\frac{\partial\Phi}{\partial y} + z\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right) = 0.$$

Hier erinnern wir uns daran, daß die einfachsten Integrale der Laplaceschen Differentialgleichung gewisse homogene Funktionen der drei Variablen x, y, z sind. Für homogene Funktionen vom Grade n der Variablen x, y, z gilt nach dem Eulerschen Satz:

$$x\frac{\partial F}{\partial x} + y\frac{\partial F}{\partial y} + z\frac{\partial F}{\partial z} = n \cdot F.$$

Nehmen wir also an, Φ sei eine homogene, harmonische Funktion vom Grade n, so muß die Funktion R folgender Differentialgleichung genügen:

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2} + \frac{n+2}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho} + x^2 R = 0.$$

Hier setzen wir nun:

$$R = \varrho^{-n-1/2} \cdot f(\varrho)$$

und finden dann für f die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 f}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{df}{d\varrho} + \left[\varkappa^2 - \frac{(n+\frac{1}{2})^2}{\varrho^2}\right] f = 0.$$

Die Integrale dieser sind die Zylinderfunktionen der Ordnung $\pm\left(n+\frac{1}{2}\right)$ des Argumentes $\varkappa\varrho$. Um die späteren Entwicklungen einfacher darstellen zu können, ist es vorteilhaft, gewisse Funktionen $\psi_n(w)$ durch folgende Gleichung zu definieren:

$$\psi_n(w) = \sqrt{\frac{\pi}{2w}}\, J_{n+1/2}(w). \tag{21}$$

Bezeichnet dann weiter $\Phi_n(x, y, z)$ eine harmonische, homogene Funktion vom Grade n, so ist sicher

$$V = \frac{\psi_n(\varkappa\sqrt{x^2+y^2+z^2})}{(\sqrt{x^2+y^2+z^2})^n}\, \Phi_n(x, y, z)$$

ein Integral der Schwingungsgleichung $\Delta V + \varkappa^2 V = 0$.

Nunmehr gehen wir aus von der Reihenentwicklung für $e^{ir\cos\gamma}$. Es bedeutet:

$$\cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta_0 + \sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos(\varphi-\varphi_0).$$

Für $e^{ir\cos\gamma}$ ergibt sich die Reihe[1]):

$$e^{ir\cos\gamma} = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\, i^n\, \psi_n(r)\, P_n(\cos\gamma).$$

Die Kugelfunktion $P_n(\cos\gamma)$ läßt sich in $2n+1$ spezielle Kugelflächenfunktionen zerlegen[2]):

$$\left\{\begin{aligned} P_n(\cos\gamma) &= P_n(\cos\vartheta)\, P_n(\cos\vartheta_0) \\ &\quad + 2\sum_{m=1}^{n}\frac{(n-m)!}{(n+m)!}\, P_n^m(\cos\vartheta)\, P_n^m(\cos\vartheta_0)\cos m(\varphi-\varphi_0), \end{aligned}\right. \tag{22}$$

wo

$$P_n^m(\cos\vartheta) = \sin^m\vartheta\,\frac{d^m}{d(\cos\vartheta)^m}[P_n(\cos\vartheta)]$$

bedeutet.

---

1) Vgl. z. B. Handbuch d. phys. Optik, Bd. I, S. 567 Gl. (81 b). 1926. Doch nennt der Verfasser dort $\frac{\psi_n(w)}{w}$, was er hier mit $\psi_n(w)$ bezeichnet hat.

2) Z. B. Whittaker, Watson, a. a. O. S. 328.

Wir stellen uns die Aufgabe, aus der Reihenentwicklung für $e^{ir\cos\gamma}$ eine Reihe für die Funktion

$$e^{i(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)}$$

zu finden, die nach Kugelfunktionen der Variablen $\vartheta_0\,\varphi_0$ fortschreitet. Es müssen also die Größen r, ϑ, φ durch die x, y, z ersetzt werden.

Verbinden wir die Größen r, ϑ, φ mit den x, y, z durch die Gleichungen

$$x = r\cos\vartheta;\quad y = r\sin\vartheta\cos\varphi;\quad z = r\sin\varphi, \tag{23}$$

so ist:

$$x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\psi_0 = r\cos\gamma.$$

Wegen Gleichung (22) enthält die Reihe für $e^{ir\cos\gamma}$ Glieder von folgender Form:

$$\psi_n(r)\,P_n^m(\cos\vartheta)\begin{matrix}\cos m\varphi\\ \sin m\varphi\end{matrix}.$$

Jedes einzelne dieser Glieder genügt der Schwingungsgleichung.

Wir werden nunmehr versuchen, an die Stelle jedes der speziellen Integrale der Schwingungsgleichung für Polarkoordinaten ein ebensolches für die kartesischen Koordinaten zu setzen, das die Eigenschaft hat, für die spezielle Transformation (23) mit dem Integral in Polarkoordinaten übereinzustimmen. Mit anderen Worten, es soll sein:

$$\psi_n(r)\,P_n^m(\cos\vartheta)\begin{matrix}\cos m\varphi\\ \sin m\varphi\end{matrix} = \frac{\psi_n(\sqrt{x^2+y^2+z^2})}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}^n}\cdot\Phi_n(x\,y\,z),$$

sobald r, ϑ, φ mit x, y, z durch Gleichung (23) verbunden sind.

Eine solche Funktion herzustellen gelingt leicht, wenn wir berücksichtigen, daß jede Kugelflächenfunktion der Ordnung n, multipliziert mit r^n, eine homogene harmonische Funktion vom Grade n in den x, y, z wird, wenn Gleichung (23) erfüllt ist; und zwar gilt[1]):

$$\left\{\begin{aligned}
&i^m r^n P_n^m(\cos\vartheta)\cos m\varphi\\
&\quad = \frac{(m+n)!}{2\pi\cdot n!}\int_0^{2\pi}(x + iy\cos v + iz\sin v)^n\cos m v\,dv\\
&i^m r^n P_n^m(\cos\vartheta)\sin m\varphi\\
&\quad = \frac{(m+n)!}{2\pi\cdot n!}\int_0^{2\pi}(x + iy\cos v + iz\sin v)^n\sin m v\,dv.
\end{aligned}\right. \tag{24}$$

1) Whittaker, Watson, a. a. O. S. 392.

Damit ist die Reihenentwicklung aber bereits gegeben, denn wir haben in der Reihe für $e^{ir\cos\gamma}$ nur noch die Größen

$$\psi_n(r)\,P_n^m(\cos\vartheta)\begin{matrix}\cos m\varphi\\ \sin m\varphi\end{matrix}$$

durch

$$\frac{\psi_n(\sqrt{x^2+y^2+z^2})}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}^n}\cdot\frac{i^{-m}(m+n)!}{2\pi\cdot n!}\int_0^{2\pi}(x+iy\cos v+iz\sin v)^n\begin{matrix}\cos m v\\ \sin m v\end{matrix}dv$$

zu ersetzen. Bezeichnen wir mit $S_n^m(x\,y\,z)$; $C_n^m(x\,y\,z)$ die homogenen harmonischen Funktionen

$$(25)\quad\begin{cases} C_n^m(x,y,z)=\dfrac{i^{-m}(m+n)!}{2\pi\cdot n!}\displaystyle\int_0^{2\pi}(x+iy\cos v+iz\sin v)^n\cos m v\,dv;\\[2ex] S_n^m(x,y,z)=\dfrac{i^{-m}(m+n)!}{2\pi\cdot n!}\displaystyle\int_0^{2\pi}(x+iy\cos v+iz\sin v)^n\sin m v\,dv, \end{cases}$$

so ergibt sich:

$$(26)\quad\begin{cases} e^{i(x\cos\vartheta_0+y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0+z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)}\\ \quad=\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}i^n(2n+1)\,\frac{\psi_n(\sqrt{x^2+y^2+z^2})}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}^n}\\ \quad\cdot\Big\{C_n^m(x\,y\,z)\,P_n(\cos\vartheta_0)+2\displaystyle\sum_{m=1}^{n}\frac{(n-m)!}{(n+m)!}\\ \qquad\Big[C_n^m(x\,y\,z)\,P_n^m(\cos\vartheta_0)\cos m\varphi_0\\ \qquad+S_n^m(x\,y\,z)\,P_n^m(\cos\vartheta_0)\sin m\varphi_0\Big]\Big\}. \end{cases}$$

Aus dieser Reihe läßt sich nun aber leicht die Reihe für den Kern $K_1(\vartheta\varphi,\vartheta_0\varphi_0)$ ableiten; wir haben zu diesem Zweck nur zu setzen:

$$x=\omega\cos\vartheta;\qquad y=\omega k\sin\vartheta\cos\varphi;\qquad z=0.$$

Dies in (24) eingeführt erkennt man sofort, daß das Integral

$$\int_0^{2\pi}(x+iy\cos v)^n\sin m v\,dv=0$$

ist. Es fallen in der gesuchten Reihenentwicklung alle Glieder, die den sin eines Vielfachen von φ zum Faktor haben, heraus. Wir bezeichnen die mit einem geeigneten Faktor multiplizierten Integrale

$$\int_0^{2\pi} (x + iy\cos v)^n \cos m v \, dv$$

mit $G_n^m(x, y)$, indem wir $G_n^m(x, y)$ durch folgende Reihen definieren:

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned}
G_{2n}^{2m}(x,y) &= \frac{(2n-2m)!}{2n!}\sum_{\sigma=m}^{n}(-1)^\sigma\binom{2n}{2\sigma}\\
&\quad\cdot\frac{(2\sigma)!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+m)!\,(\sigma-m)!}x^{2n-2\sigma}y^{2\sigma}\\
G_{2n}^{0}(x,y) &= \frac{1}{2}\cdot\sum_{\sigma=0}^{n}(-1)^\sigma\binom{2n}{2\sigma}\\
&\quad\cdot\frac{(2\sigma)!}{2^{2\sigma-1}\sigma!\,\sigma!}x^{2n-2\sigma}y^{2\sigma}\\
G_{2n+1}^{2m}(x,y) &= \frac{(2n-2m+1)!}{(2n+1)!}\sum_{\sigma=m}^{n}(-1)^\sigma\binom{2n+1}{2\sigma}\\
&\quad\cdot\frac{2\sigma!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+m)!\,(\sigma-m)!}x^{2n-2\sigma+1}y^{2\sigma}\\
G_{2n+1}^{0}(x,y) &= \frac{1}{2}\cdot\sum_{\sigma=0}^{n}(-1)^\sigma\binom{2n+1}{2\sigma}\\
&\quad\cdot\frac{2\sigma!}{2^{2\sigma-1}\sigma!\,\sigma!}x^{2n-2\sigma+1}y^{2\sigma}\\
G_{2n+1}^{2m+1}(x,y) &= \frac{(2n-2m)!}{(2n+1)!}\sum_{\sigma=m}^{n}(-1)^\sigma\binom{2n+1}{2\sigma+1}\\
&\quad\cdot\frac{(2\sigma+1)!}{2^{2\sigma}(\sigma+m+1)!\,(\sigma-m)!}x^{2n-2\sigma}y^{2\sigma+1}\\
G_{2n}^{2m+1}(x,y) &= \frac{(2n-2m-1)!}{2n!}\sum_{\sigma=m}^{n}(-1)^\sigma\binom{2n}{2\sigma+1}\\
&\quad\cdot\frac{(2\sigma+1)!}{2^{2\sigma}(\sigma-m)!\,(\sigma+m+1)!}x^{2n-2\sigma-1}y^{2\sigma+1}
\end{aligned}\right\} m \leqq n\,.$$

Mit Hilfe dieser Funktionen können wir dann schreiben:

$$(28)\quad \begin{cases} K_1(\vartheta, \varphi;\ \vartheta_0, \varphi_0) = e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)} \\ \quad = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1)\, \frac{\psi_n(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi})}{\sqrt{\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}^{\,n}} \\ \quad \cdot \left\{ \sum_{m=0}^{n} G_n^m(\cos\vartheta, k\sin\vartheta\cos\varphi)\, P_n^m(\cos\vartheta_0)\cos m\varphi_0 \right\}. \end{cases}$$

Übertragen wir diese Methode sinngemäß auf den Kern $K_3(\vartheta, \varphi, \vartheta_0\, \varphi_0)$, so haben wir zu setzen:

$$x = \omega k' \cos\vartheta \quad y = 0 \quad z = i\omega k \sin\vartheta \sin\varphi .$$

Dies in (24) eingetragen, erhalten wir die Integrale:

$$\int_0^{2\pi} (x + iz\sin v)^n \cos m v\, dv ; \quad \int_0^{2\pi} (x + iz\sin v)^n \sin m v\, dv .$$

Das erste verschwindet, wenn m ungerade ist, das zweite, wenn m gerade ist. So erhalten wir folgende Entwicklung:

$$(29)\quad \begin{cases} K_3(\vartheta, \varphi;\ \vartheta_0\, \varphi_0) = e^{i\omega(k'\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + ik\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)} \\ \quad = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1)\, \frac{\psi_n(\omega\sqrt{k'^2\cos^2\vartheta - k^2\sin^2\vartheta\sin^2\varphi})}{\sqrt{k'^2\cos^2\vartheta - k^2\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}^{\,n}} \\ \quad \cdot \left\{ \sum_{m=0}^{n} (-1)^m G_n^{2m}(k'\cos\vartheta, ik\sin\vartheta\sin\varphi) \right. \\ \qquad \cdot P_n^{2m}(\cos\vartheta_0)\cos 2m\varphi_0 \\ \quad + (-1)^m G_n^{2m+1}(k'\cos\vartheta, ik\sin\vartheta\sin\varphi) \\ \qquad \left. \cdot P_n^{2m+1}(\cos\vartheta_0)\sin(2m+1)\varphi_0 \right\}. \end{cases}$$

Eine ähnliche Entwicklung erhalten wir auch für den Kern $K_2(\vartheta\, \varphi, \vartheta_0\, \varphi_0)$.

§ 6. Ein Exkurs auf das Gebiet der Integrale von Sonin

Zu einer bemerkenswerten Integralformel, die als eine Erweiterung gewisser Integrale von Sonin angesehen werden kann, gelangt man mit Hilfe der Ergebnisse des vorigen Paragraphen durch folgende Überlegungen:

Die Kugelfunktionen

$$P_n^m(\cos\vartheta_0)\cos m\varphi_0 \quad \text{und} \quad P_n^m(\cos\vartheta_0)\sin m\varphi_0$$

haben die Eigenschaft der Orthogonalität, d. h. die Integrale

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} P_n^m(\cos\vartheta_0)\begin{matrix}\cos m\varphi_0\\ \sin m\varphi_0\end{matrix} \cdot P_\varkappa^\lambda(\cos\vartheta_0)\begin{matrix}\cos\lambda\varphi_0\\ \sin\lambda\varphi_0\end{matrix} \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0$$

sind nur dann nicht Null, wenn $n = \varkappa$ und $m = \lambda$ ist. Wollen wir eine Funktion $f(\vartheta_0\varphi_0)$, die noch gewissen, hier nicht näher zu präzisierenden Bedingungen genügen muß, in eine nach Kugelflächenfunktionen fortschreitende Reihe entwickeln, so erhalten wir die Koeffizienten dieser Entwicklung durch die Integrale

$$a_n^m \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f(\vartheta_0\varphi_0)\, P_n^m(\cos\vartheta_0)\begin{matrix}\cos m\varphi_0\\ \sin m\varphi_0\end{matrix} \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0.$$

Der Faktor a_n^m ist, wenn m von Null verschieden,

$$a_n^m = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{(n-m)!}{(n+m)!}\cdot\frac{1}{\pi};$$

und wenn m gleich Null ist,

$$a_n^0 = \frac{n+\frac{1}{2}}{2\pi}.$$

Wollen wir die Funktion $e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\cos\varphi\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)}$ in eine nach Kugelfunktionen fortschreitende Reihe entwickeln, so erhalten wir zur Berechnung der Koeffizienten folgende Integrale:

$$a_n^m \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\omega(s\cos\vartheta_0 + t\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)}\, P_n^m(\cos\vartheta_0)\begin{matrix}\cos m\varphi_0\\ \sin m\varphi_0\end{matrix}\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0,$$

wo $s = \cos\vartheta, t = k\sin\vartheta\cos\varphi$ gesetzt wurde.

Die Integration über φ_0 kann man sofort ausführen. Es ist

$$e^{i\omega(s\cos\vartheta_0 + t\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)} = e^{i\omega s\cos\vartheta_0}\cdot e^{i\omega t\sin\vartheta_0\cos\varphi_0}.$$

Den zweiten Faktor entwickelt man in bekannter Weise nach den cos der Vielfachen von φ_0 und erhält:

$$e^{i\omega t\sin\vartheta_0\cos\varphi_0} = J_0(\omega t\sin\vartheta_0) + 2\sum_{k=1}^{\infty} i^k J_k(\omega t\sin\vartheta_0)\cos k\varphi_0.$$

Führt man dies in das Integral ein, so erkennt man, daß die Integrale, die sin der Vielfachen von φ_0 enthalten, verschwinden, während die anderen Integrale übergehen in:

$$2 i^m \pi a_n^m \int_0^\pi e^{i\omega s \cos\vartheta_0} J_m(\omega t \sin\vartheta_0) P_n^m(\cos\vartheta_0) \sin\vartheta_0 \, d\vartheta_0 .$$

Reihen, die nach Kugelflächenfunktionen fortschreiten, sind eindeutig. Daher dürfen wir schließen, daß die in dem vorigen Paragraphen gefundenen Koeffizienten der Reihe (28) mit den hier gefundenen Integralen übereinstimmen. Also:

$$(30)\quad \left\{ \begin{aligned} &\int_0^\pi e^{i\omega s \cos\vartheta_0} J_m(\omega t \sin\vartheta_0) P_n^m(\cos\vartheta_0) \sin\vartheta_0 \, d\vartheta_0 \\ &\qquad = i^{n-m} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} G_n^m(s,t) \frac{\psi_n(\omega\sqrt{s^2+t^2})}{\sqrt{s^2+t^2}^n} . \end{aligned} \right.$$

Setzen wir hier in Gleichung (30) $n = m$, so ist wegen

$$P_n^n(\cos\vartheta_0) = \frac{(2n)!}{2^n n!} \sin^n\vartheta_0$$

und [gemäß Gleichung (27)]

$$G_n^n(s,t) = \frac{t^n}{n!\, 2^{n-1}}$$

folgende Gleichung erfüllt:

$$(30\,a)\quad \left\{ \begin{aligned} &\int_0^\pi e^{i\omega s \cos\vartheta_0} J_n(\omega t \sin\vartheta_0) \sin^{n+1}\vartheta_0 \, d\vartheta_0 \\ &\qquad = 2t^n \cdot \frac{\psi_n(\omega\sqrt{s^2+t^2})}{\sqrt{s^2+t^2}^n} . \end{aligned} \right.$$

Sonin und Gegenbauer finden folgende Gleichung[1]):

$$\int_0^\pi e^{i\omega s \cos\vartheta_0} J_{\nu-1/2}(\omega t \sin\vartheta_0) \sin^{\nu+1/2}\vartheta_0 \, d\vartheta_0 = 2\sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} \frac{t^{\nu-1/2}}{\sqrt{s^2+t^2}^{\nu}} J_\nu(\omega\sqrt{s^2+t^2}) .$$

Setzen wir in dieser

$$\nu - \frac{1}{2} = n; \quad \sqrt{\frac{\pi}{2\omega\sqrt{s^2+t^2}}} \cdot J_{n+1/2}(\omega\sqrt{s^2+t^2}) = \psi_n(\omega\sqrt{s^2+t^2}) \quad \text{[vgl. Gl. (21)]},$$

1) N. Nielsen, Handbuch d. Theor. d. Zylinderfunktionen, S. 182. Leipzig 1904.

so geht sie in die Gleichung (30a) über. Wir können daher das Integral (30) als eine Verallgemeinerung des Sonin-Gegenbauerschen betrachten.

Setzen wir in (30) $t = 0$ und $m = 0$, so haben wir noch, weil a_n^0 nur halb so groß ist, wie a_n^m sein müßte, wenn wir $m = 0$ setzen, mit zwei zu multiplizieren; dann erhalten wir aber unter Beachtung von (27):

$$\int_0^\pi e^{i\omega s\cos\vartheta_0} P_n(\cos\vartheta)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0 = 2i^n \psi_n(\omega s). \tag{30b}$$

Dies aber ist die bekannte Integraldarstellung für die ψ-Funktionen.

§ 7. Formale Auflösung der Integralgleichungen

Wir gehen daran, die Integralgleichungen aufzulösen, die wir mit Hilfe der Kerne (20) und (20a) bilden können. Dabei wird sich ergeben, daß wir die Reihenentwicklungen für die von uns gesuchten Funktionen numerisch nicht aufstellen können — zu diesem Zweck werden wir eine andere Methode benutzen —, jedoch werden wir in der Lage sein, die Theorie und die Eigenschaften dieser Funktionen vollständig anzugeben. Die Auflösung der Integralgleichungen wird dagegen auch numerisch durchgeführt werden können, wenn der Wert des Moduls der elliptischen Funktionen gleich 1 oder Null wird. Hierauf jedoch werden wir erst wesentlich später eingehen und zunächst die Theorie der gesuchten Funktionen für beliebige Werte von k durchführen.

Die Eigenfunktionen der Kerne (20) und (20a) sind, wie wir gezeigt hatten, Funktionen, die auf einer Kugelfläche endlich, eindeutig und stetig sind. Solche Funktionen kann man nach einem Satz aus der Theorie der Kugelflächenfunktionen immer in Reihen entwickeln, die nach Kugelflächenfunktionen fortschreiten. Wir werden mit Hilfe der Kerne (20) und (20a) zeigen, daß solche Reihen wirklich existieren.

Eine genauere Untersuchung der Differentialgleichung (11) führte den Verfasser zu der Vermutung, daß die Integrale dieser Differentialgleichung sich in acht verschiedene Typen einteilen lassen müssen. Diese Untersuchungen sind hier, da sie nur vorläufigen Charakter tragen, nicht mitgeteilt; es schien

diese Unterlassung zweckmäßig, um den Umfang dieser Arbeit nicht allzusehr anschwellen zu lassen. Auch rechtfertigt sich dies im Hinblick darauf, daß diesen Untersuchungen keine Beweiskraft zugesprochen werden kann.

Da ferner, wenn $f(\psi)$ ein Integral von (11) mit den geforderten Periodizitätseigenschaften ist, das Produkt $f(\beta) \cdot f(\gamma)$ mit Hilfe der Gleichungen (8) auf die Koordinaten ϑ und φ umgerechnet, der Differentialgleichung (13) genügen muß, so lag weiter die Vermutung nahe, daß sich auch die Integrale von (13) in acht verschiedene Typen einteilen lassen werden. Diese Typen können sich aber nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die sie darstellenden Reihen nicht die gleichen Entwicklungsfunktionen aufweisen, was aber dann nur möglich ist, wenn in den Reihen nicht alle Kugelfunktionen auftreten, sondern nur solche, die z. B. gleiche Irrationalitäten aufweisen. Nun sind aber alle Zugeordneten der Kugelfunktionen, die einen geraden oberen Index haben, ganze rationale Funktionen, während die mit ungeradem oberen Index immer die Irrationalität $\sqrt{1-x^2}$ aufweisen. Daher liegt es nahe, Reihen anzusetzen, bei denen die Zugeordneten entweder gerade oder ungerade obere Indizes haben. Ferner wird man auch gerade und ungerade untere Indizes unterscheiden, schließlich auch Reihen als zu verschiedenen Typen gehörig betrachten, je nachdem sie nach

$$P_n^m(\cos\vartheta)\cos m\varphi \quad \text{oder nach} \quad P_n^m(\cos\vartheta)\sin m\varphi$$

fortschreiten.

Wir legen die Integralgleichung

$$f(\vartheta,\varphi) = \lambda \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)} f(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\vartheta_0$$

zugrunde und machen für $f(\vartheta,\varphi)$ den Ansatz:

$$(31)\quad f(\vartheta,\varphi) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\Big(\sum_{m=0}^{n} A_{2n}^{2m} P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cdot\cos 2m\varphi\Big),$$

dessen Richtigkeit wir zu prüfen haben. Um dies durchzuführen, benutzen wir die für den Kern

$$e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}$$

gefundene Reihenentwicklung (28), indem wir in ihr aber ϑ mit ϑ_0 und φ mit φ_0 vertauschen. Die Reihe hat also folgende Gestalt:

$$\sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1) \frac{\psi_n\left(\omega \sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)^n}$$

$$\left\{ \sum_{m=0}^{n} G_n^m (\cos\vartheta_0;\ k \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0)\, P_n^m (\cos\vartheta) \cos m\varphi \right\},$$

Diese Reihe als Kern in die Integralgleichung eingeführt, ferner $f(\vartheta, \varphi)$ auf der linken Seite durch die Reihenentwicklung (31) ersetzt, ergibt durch Vergleichung der Koeffizienten der Kugelflächenfunktionen auf der rechten und auf der linken Seite:

$$(32)\quad \left\{ \begin{aligned} A_{2n}^{2m} &= (-1)^n (4n+1) \lambda \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\psi_{2n}\left(\omega \sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)^{2n}} \\ &\cdot G_{2n}^{2m} (\cos\vartheta_0;\ k \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0) \cdot f(\vartheta_0, \varphi_0) \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0, \end{aligned} \right.$$

Auf der rechten Seite erscheinen aber zunächst auch Koeffizienten von Kugelfunktionen, deren untere bzw. obere Indizes nicht gerade sind. Diese sind:

$$A_{\tau}^{2m+1} = (i^{\tau} (2\tau+1) \lambda \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\psi_{\tau}\left(\omega \sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)^{\tau}}$$

$$\cdot G_{\tau}^{2m+1} (\cos\vartheta_0;\ k \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0) \cdot f(\vartheta_0, \varphi_0) \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0$$

(τ gerade oder ungerade),

$$A_{2n+1}^{2m} = i(-1)^n (4n+3) \lambda \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\psi_{2n+1}\left(\omega \sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}\right)^{2n+1}}$$

$$\cdot G_{2n+1}^{2m} (\cos\vartheta_0;\ k \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0) \cdot f(\vartheta_0 \varphi_0) \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0.$$

Man zeigt sehr leicht, daß diese, wenn man für $f(\vartheta_0, \varphi_0)$ den Ansatz (31) benutzt, verschwinden. Wir wollen den Beweis nur für A_{τ}^{2m+1} geben, für das andere Integral verläuft er analog.

Die Funktion $\frac{\psi_n(x)}{x^n}$ enthält, wie man sich leicht aus der Definitionsgleichung (21) überzeugt, nur gerade Potenzen von x. Daher ist auch

$$\frac{\psi_\tau(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})}{(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})^\tau}$$

durch eine Reihe darstellbar, die nur gerade Potenzen von $\cos\vartheta_0$ und $\cos\varphi_0$ enthält. Die Funktion

$$G_\tau^{2n+1}(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)$$

aber enthält nur ungerade Potenzen von $\cos\vartheta_0$ und von $\sin\vartheta_0\cos\varphi_0$. Das gleiche gilt demgemäß auch für das Produkt

$$\frac{\psi_\tau(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})}{(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})^\tau}\cdot G_\tau^{2n+1}(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0).$$

Führen wir jetzt in (32) für $f(\vartheta_0, \varphi_0)$ den Ausdruck (31) ein, so würden wir immer zu Integralen der folgenden Form geführt werden:

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\sin^{2n+1}\vartheta_0\cdot\cos^{2m+1}\vartheta_0\cdot\cos^{2p+1}\varphi_0\ P_{2\sigma}^{2\mu}(\cos\vartheta_0)$$
$$\cdot\cos 2\mu\varphi_0\cdot\sin\vartheta_0\cdot d\vartheta_0\, d\varphi_0.$$

Diese Integrale sind aber immer Null, und damit ist die aufgestellte Behauptung bereits erwiesen. In der gleichen Weise zeigt man das Verschwinden der Größe A_{2n+1}^{2m}.

Jetzt zeigen wir, daß die Reihe (31), in der die A_{2n}^{2m} durch die Gleichung (22) bestimmt sind, gleichmäßig konvergiert für alle Werte von ϑ zwischen Null und π und φ zwischen Null und 2π. Zu diesem Zweck machen wir eine Abschätzung der durch die Gleichung (32) dargestellten Größen, indem wir beachten, daß A_{2n}^{2m}, abgesehen vom Faktor

$$(-1)^m(4n+1)\lambda,$$

immer kleiner ist als das Maximum des Integranden, multipliziert mit der Maßzahl 4π der Oberfläche der Einheitskugel. Der Integrand ist ein Produkt aus drei Funktionen, und das Maximum eines solchen Produktes ist sicher nicht größer als das Produkt der Maxima jeder der drei Funktionen. Von der Funktion $f(\vartheta_0, \varphi_0)$ wissen wir nur, daß sie als Lösung der Integralgleichung (19) endlich ist auf einer Kugelfläche und daher auf dieser ein Maximum erreicht, das wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit dieses Beweises gleich 1 setzen

können, da in $f(\vartheta_0 \varphi_0)$ ein konstanter Faktor noch zu willkürlicher Verfügung frei ist. Die Funktion $\frac{\psi_{2n}(\omega x)}{x^{2n}}$ erreicht für $x = 0$ ihr größtes Maximum, nämlich den Wert

$$\frac{\sqrt{\pi}\,\omega^{2n}}{2^{2n+1}\,\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)}.$$

Zur Bestimmung des Maximums von $G_{2n}^{2m}(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)$ denken wir daran, daß nach den Entwicklungen des § 5 die fragliche Funktion durch das Integral

$$2\,\frac{(2n-2m)!}{2\pi\cdot(2n)!}\int_0^{2\pi}(\cos\vartheta_0 + i\,k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0\cos u)^{2n}\cos 2mu\,du$$

dargestellt wird, aus dem man unmittelbar abliest, daß

$$\left.\begin{aligned}\left|G_{2n}^{2m}(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)\right| &\leqq 2\cdot\frac{(2n-2m)!}{(2n)!}\\ \left|G_{2n}^{0}(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)\right| &\leqq 1\end{aligned}\right\}\begin{aligned}0 &\leqq\vartheta_0\leqq\pi\\ 0 &\leqq\varphi_0\leqq 2\pi\end{aligned}$$

ist. Da weiter

$$P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi$$

$$= \frac{(-1)^n(2n+2m)!)}{2\pi\cdot(2n)!}\int_0^{2\pi}[\cos\vartheta + i\sin\vartheta\cos(\varphi-u)]^{2n}\cos 2mu\,du$$

ist, so folgt die ebenfalls gleich zu benutzende Ungleichung;

$$\left|P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi\right| \leqq \frac{(2n-2m)!}{(2n)!}.$$

Wir können jetzt folgende Ungleichung anschreiben, deren Richtigkeit man leicht mit Hilfe der eben gegebenen Formeln nachprüft:

$$A_{2n}^{2m} \leqq 4\sqrt{\pi}^3\,\lambda(4n+1)\,\frac{\omega^{2n}}{2^{2n+1}\,\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)}\cdot\frac{(2n-2m)!}{(2n)!}.$$

Das $2n$-te Glied in der Reihe (31) ist nun aber eine Summe, nämlich:

$$\sum_{m=0}^{n} A_{2n}^{2m}\,P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi.$$

Für diese Summe müssen wir ebenfalls eine Abschätzung finden. Eine solche ergibt sich aus der Ungleichung für die A_{2n}^{2m} und aus der für die Funktionen $P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi$.

Man findet so:

$$\left|\sum_{m=0}^{n} A_{2n}^{2m}\, P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi\right| \leqq 4\sqrt{\pi}\;\lambda(4n+1)\,\frac{\omega^{2n}}{2^{2n+1}\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)} \cdot\left\{1+2\sum_{m=1}^{n}\frac{(2n+2)(2n+4)\ldots(2n+2m)}{(2n-2)(2n-4)\ldots(2n-2m)}\right\}.$$

Jeden der Brüche, die unter dem Summenzeichen stehen, ersetzen wir durch einen größeren, nämlich durch $\frac{(2n+2m)^m}{2n-2}$. Dann aber setzen wir noch $m=n$. So erhalten wir schließlich:

$$\left|\sum_{m=0}^{n} A_{2n}^{2m}\, P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi\right| \leqq \frac{4\sqrt{\pi}^3\lambda(4n+1)}{n-1}\,\frac{\omega^{2n}}{2^{2n+1}\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)}\{n-1+2^{2n}\cdot n^{n+1}\}.$$

Offenbar brauchen wir nur noch zu zeigen, daß die Reihe

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2^{2n}\,n^{n+1}\,\omega^{2n}}{2^{2n+1}\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)}$$

konvergiert. Zunächst kürzen sich die Potenzen von 2 weg, bis auf eine im Nenner. Dann beachten wir, daß

$$\prod\left(2n+\tfrac{1}{2}\right)=\left(2n+\tfrac{1}{2}\right)\left(2n-\tfrac{1}{2}\right)\left(2n-\tfrac{3}{2}\right)\ldots\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\cdot\prod\left(n-\tfrac{1}{2}\right).$$

ist. Im Zähler steht ein Produkt aus $n+1$ Faktoren, von denen jeder gleich n ist. Im Nenner steht außer der Größe $2\Pi(n-\frac{1}{2})$ noch ein Produkt aus $n+1$ Faktoren, von denen jeder größer ist als n. Daher ist

$$\frac{n^{n+1}\,\omega^{2n}}{2\,\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)}\leqq\frac{\omega^{2n}}{2\,\Pi\left(n-\frac{1}{2}\right)}<\frac{\omega^{2n}}{2\,(n-1)!}.$$

Wir haben damit gezeigt, daß die Reihe

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n^{n+1}\,\omega^{2n}}{2\,\Pi\left(2n+\frac{1}{2}\right)}$$

konvergiert. Daraus folgern wir die Konvergenz der Maxima der absoluten Beträge von

$$\sum_{m=0}^{n} A_{2n}^{2m}\, P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi,$$

denn der noch hinzukommende Faktor $\frac{4n+1}{n-1}$ stört die Konvergenz in keiner Weise, so daß die Behauptung, die Reihe (31) konvergiere gleichmäßig, zu Recht besteht.

In derselben Art, wie wir es eben getan haben, können wir vorgehen, um zu anderen Lösungstypen der Integralgleichung (19) zu gelangen, z. B. können wir zeigen, daß folgender Lösungstyp existiert:

$$(33)\quad f(\vartheta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\left[\sum_{m=0}^{n} A_{2n+1}^{2m}\, P_{2n+1}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi\right].$$

Die hier auftretenden Koeffizienten ergeben sich analog den Überlegungen, die zur Gleichung (32) führten; das Ergebnis ist

$$(34)\quad \begin{cases} A_{2n+1}^{2m} = i\lambda(-1)^n(4n+3) \\ \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\psi_{2n+1}\left(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0}\right)^{2n+1}} \\ \cdot G_{2n+1}^{2m}(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)\cdot f(\vartheta_0,\varphi_0)\cdot\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0. \end{cases}$$

Die Gleichungen (31) und (33) unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß die Reihe (31) nach Kugelfunktionen mit geradem unteren Index, die Reihe (33) aber nach solchen mit ungeradem unteren Index fortschreiten. Für beide Typen führen wir ein gemeinschaftliches Symbol ein, indem wir als Funktionszeichen für (31) und (33) den Buchstaben R wählen. Wir unterscheiden die beiden Typen voneinander, indem wir der der Reihe (31) entsprechenden Funktion einen geraden

Index, der der Reihe (33) entsprechenden Funktion einen ungeraden Index erteilen. Also:

$$(31\,a)\quad R_{2p}(\vartheta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\left[\sum_{m=0}^{n}A_{2n}^{2m}P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi\right],$$

$$(33\,a)\quad R_{2p+1}(\vartheta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\left[\sum_{m=0}^{n}A_{2n+1}^{2m}P_{2n+1}^{2m}(\cos\vartheta)\cos 2m\varphi\right].$$

Aus derselben Integralgleichung (19) finden wir noch zwei andere Typen, die beide als Kennzeichen den Buchstaben S erhalten sollen, nämlich:

$$(35)\quad S_{2p}(\vartheta,\varphi)=\sum_{n=1}^{\infty}\left[\sum_{m=1}^{n-1}A_{2n}^{2m+1}P_{2n}^{2m+1}(\cos\vartheta)\cos(2m+1)\varphi\right],$$

$$(36)\quad S_{2p+1}(\vartheta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\left[\sum_{m=0}^{n}A_{2n+1}^{2m+1}P_{2n+1}^{2m+1}(\cos\vartheta)\cos(2m+1)\varphi\right].$$

Die Koeffizienten dieser sind durch folgende Ausdrücke bestimmt:

$$(37)\quad \begin{cases} A_{2n}^{2m+1} \\ =(-1)^n(4n+1)\lambda\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\psi_{2n}(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0+k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})}{(\sqrt{\cos^2\vartheta_0+k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})^{2n}} \\ \cdot\ G_{2n}^{2m+1}(\cos\vartheta_0;\,k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)S_{2p}(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0, \end{cases}$$

$$(38)\quad \begin{cases} A_{2n+1}^{2m+1} \\ =(-1)^n(4n+3)i\lambda\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\psi_{2n+1}(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0+k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})}{\sqrt{\cos^2\vartheta_0+k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})^{2n+1}} \\ \cdot\ G_{2n+1}^{2m+1}(\cos\vartheta_0;k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)S_{2p+1}(\vartheta_0;\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0. \end{cases}$$

Dies sind alle Typen, die wir aus der Integralgleichung (19) ableiten können. Es fehlen noch vier, von denen zwei sich ohne weiteres aus den bisher gefundenen unter Betrachtung der Differentialgleichung (13) herleiten lassen. Es fehlen gerade noch die Typen, die nach sin der Vielfachen von φ fortschreiten. Diejenigen Reihen, die ungerade Vielfache des sin enthalten, können wir aber leicht aus den Funktionen $S_{2p}(\vartheta,\varphi)$ und $S_{2p+1}(\vartheta,\varphi)$ herleiten. Um zu dieser Entwicklung zu ge-

langen, ersetzen wir in der Differentialgleichung (13) das Azimut φ durch $\frac{\pi}{2} - \varphi$. Der Differentialausdruck wird dadurch nicht geändert, wohl aber ändert sich die Größe

$$\omega^2(\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi) + E'.$$

Sie geht nämlich über in

$$\left\{\begin{array}{l} \omega^2 k'^2\left(\cos^2\vartheta + \left(\frac{ik}{k'}\right)^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi\right) + E^*; \\ k' = \sqrt{1-k^2}\,; \quad E^* = E' + \omega^2 k^2. \end{array}\right. \tag{39}$$

Hier müssen wir nun beachten, daß die von uns betrachteten Funktionen nicht allein Funktionen der Variablen ϑ und φ sind, sondern noch von zwei Parametern abhängen, nämlich von ω und k. Es wird manchmal wünschenswert sein, auch diese Abhängigkeit zum Ausdruck zu bringen, was wir dadurch tun wollen, daß wir das Parameterpaar ω, k hinter ϑ, φ, durch ein Semikolon getrennt, in die Klammer einschreiben. Wenn wir also bemerklich machen wollen, daß z. B. die Funktion $S_{2n}(\vartheta, \varphi)$ auch von ω und k abhängt, so schreiben wir $S_{2n}(\vartheta, \varphi; \omega, k)$.

Wir denken uns nun in der Funktion $S_{2n}(\vartheta, \varphi; \omega, k)$ den Parameter k durch den Wert ik/k' ersetzt, betrachten also die Funktion $S_{2n}\left(\vartheta, \varphi; \omega, \frac{ik}{k'}\right)$. Diese genügt, wie man sofort sieht, der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\vartheta^2} + \cot\vartheta\frac{\partial f}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} - \left[\omega^2\left(\cos^2\vartheta + \left(\frac{ik}{k'}\right)^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi\right) + E'\right]\cdot f = 0.$$

Weiter setzen wir in $S_{2n}\left(\vartheta, \varphi; \omega, \frac{ik}{k'}\right)$ noch an die Stelle von φ die Größe $\frac{\pi}{2} - \varphi$. Die Differentialgleichung, der diese Funktion genügt, ist nach dem Vorhergehenden auch ohne weiteres zu ermitteln. Wir brauchen dazu nur den Ausdruck (39) zu betrachten und in ihm k durch $\frac{ik}{k'}$ und k' durch $\sqrt{1+\frac{k^2}{k'^2}}$ zu ersetzen. Dieser Ausdruck ist aber wegen $k^2 + k'^2 = 1$ gerade gleich $1/k'$; daher genügt die Funktion

$$S_{2n}\left(\vartheta, \frac{\pi}{2} - \varphi; \omega, \frac{ik}{k'}\right)$$

der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \cot\vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} - \left[\left(\frac{\omega}{k'}\right)^2 (\cos^2\vartheta + k^2 \sin^2\vartheta \cos^2\varphi) + E^*\right] \cdot f = 0.$$

Diese aber stimmt fast vollkommen mit (13) überein, nur steht hier an Stelle von ω die Größe ω/k'. Daraus folgt dann: Die Funktion

$$S_{2n}\left(\vartheta, \frac{\pi}{2} - \varphi; \omega k', \frac{ik}{k'}\right),$$

die also, die aus $S_{2n}(\vartheta, \varphi; \omega, k)$ dadurch entsteht, daß man φ durch $\frac{\pi}{2} - \varphi$, ω durch $\omega k'$ und k durch $\frac{ik}{k'}$ ersetzt, genügt ebenfalls der Differentialgleichung (13). Die so erhaltene Funktion ist mit keinem bisher bekannten Funktionstyp identisch. Wir bezeichnen diese Funktion mit $T_{2n}(\vartheta, \varphi; \omega, k)$. Es gilt die Gleichung

$$40) \qquad T_{2p}(\vartheta, \varphi; \omega, k) = S_{2p}\left(\vartheta, \frac{\pi}{2} - \varphi; \omega k', \frac{ik}{k'}\right).$$

Die Funktion $T_{2p}(\vartheta, \varphi; \omega, k)$ hat folgenden Reihentyp:

$$(41) \quad T_{2p}(\vartheta, \varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} B_{2n}^{2m+1} P_{2n}^{2m+1}(\cos\vartheta) \sin(2m+1)\varphi\right].$$

Die Koeffizienten B_{2n}^{2m+1} dieser Reihe hängen mit den Koeffizienten der Reihe (35) durch folgende Gleichungen zusammen:

$$(42) \qquad B_{2n}^{2m+1}(\omega, k) = (-1)^{m+1} A_{2n}^{2m+1}\left(\omega k', \frac{ik}{k'}\right).$$

Hier ist durch die benutzte Schreibweise darauf hingewiesen, daß die Koeffizienten unserer Reihenentwicklungen Funktionen des Parameterpaares ω, k bzw. $\omega k', \frac{ik}{k'}$ sind.

Dieselbe Überlegung, die wir eben für die Funktion $S_{2n}(\vartheta, \varphi; \omega, k)$ angestellt haben, läßt sich auch mit genau dem gleichen Ergebnis auf die Funktionen $S_{2n+1}(\vartheta, \varphi)$ anwenden; wir erhalten so die Gleichungen:

$$(43) \quad T_{2p+1}(\vartheta, \varphi; \omega, k) = S_{2p+1}\left(\vartheta, \frac{\pi}{2} - \varphi; \omega k', \frac{ik}{k'}\right),$$

$$(44)\quad T_{2p+1}(\vartheta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\left[\sum_{m=0}^{n}B_{2n+1}^{2m+1}\,P_{2n+1}^{2m+1}(\cos\vartheta)\sin(2m+1)\varphi\right],$$

$$(45)\quad B_{2n+1}^{2m+1}(\omega,k)=(-1)^{n+1}A_{2n+1}^{2m+1}\left(\omega k'\frac{ik}{k'}\right).$$

Die gleiche Methode auf die Funktionen $R_{2n}(\vartheta,\varphi)$ und $R_{2n+1}(\vartheta,\varphi)$ angewandt, liefert keine neuen Typen. Es sei auch darauf hingewiesen, daß man die Funktionen $T_{2n}(\vartheta,\varphi)$ und $T_{2n+1}(\vartheta,\varphi)$ aus einer Integralgleichung hätte herleiten können, die, nicht wie Gleichung (19) mit dem Kerne (20), sondern mit Hilfe des Kernes $K_3(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ [Gleichung (20a)] in derselben Weise gebildet ist.

Von den vermuteten acht verschiedenen Lösungstypen haben wir sechs gefunden. Man wäre geneigt anzunehmen, daß sich die übrigen beiden Typen aus den Kernen (20a) ableiten lassen würden. Dies ist nur zum Teil richtig. Der Kern K_3 kommt überhaupt nicht in Frage, weil bei der Entwicklung dieses Kernes in eine Fourierreihe der Variablen φ sin der geraden Vielfachen von φ nicht auftreten, die beiden noch fehlenden Typen als Funktionen von φ sich aber in eine Fourierreihe entwickeln lassen müssen, die nur sin der geraden Vielfachen von φ enthält. Hingegen gestattet der Kern $K_2(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ eine solche Entwicklung, doch sind, wie eine nähere Betrachtung zeigt, die Koeffizienten von $\sin 2m\varphi$ nur gerade Potenzreihen von $\cos\vartheta$, so daß wir aus $K_2(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ wohl Reihen erhalten, die aus Kugelfunktionen

$$P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\sin 2m\varphi$$

mit geradem unteren Index bestehen, nicht aber solche, bei denen die Kugelfunktionen einen ungeraden unteren Index haben. Es besteht daher hier noch eine Lücke, deren Auffüllung der folgende Paragraph gewidmet ist. Dabei ist es zweckmäßig, den Existenzbeweis für den siebenten Funktionstyp, der an den Kern $K_2(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ angeknüpft werden könnte, erst im nächsten Paragraphen zu führen, weil uns die folgenden Entwicklungen einen neuen Kern liefern werden, der zur Durchführung des Existenzbeweises geeigneter ist als der Kern $K_2(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$.

§ 8. Eine neue Integralgleichung, der gewisse Integrale der Gleichung (13) zu genügen haben

Wir betrachten die fünfdimensionale Schwingungsgleichung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial u^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}+\varkappa^2 f=0. \tag{46}$$

Es sei $f(x,y,z,u,v)=f(x,y,\varrho)$ ein Integral dieser Differentialgleichung, das die Variablen z, u, v nur in der Verbindung

$$\varrho=\sqrt{z^2+u^2+v^2}$$

enthält. Dann genügt $f(x,y,\varrho)$ als Funktion von x, y, ϱ, der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}+\frac{2}{\varrho}\frac{\partial f}{\partial \varrho}+\varkappa^2 f=0.$$

Diese aber können wir auch, da x, y und ϱ voneinander unabhängig sind, so schreiben:

$$\frac{\partial^2(\varrho f)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2(\varrho f)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2(\varrho f)}{\partial \varrho^2}+\varkappa^2(\varrho f)=0.$$

Damit haben wir den Satz: Ist $f(x,y,\varrho)$, wo ϱ die Wurzel $\sqrt{z^2+u^2+v^2}$ bedeutet, ein Integral der fünfdimensionalen Schwingungsgleichung (46), so genügt die Funktion $\Phi=z\cdot f(x,y,z)$ in ihrer Abhängigkeit von x, y, z der dreidimensionalen Schwingungsgleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}+\varkappa^2 \Phi=0.$$

Angenommen, wir hätten ein Integral von (46) in der Funktion $f(x,y,\varrho)$ gefunden. Wir ersetzen dann x durch die Größe $q\cdot dn\,\alpha\cdot\cos\vartheta$, y durch $q\,k\,cn\,\alpha\sin\vartheta\cos\varphi$ und ϱ durch $i\,q\,k\,sn\,\alpha\sin\vartheta\sin\varphi$ [vgl. Gleichungen (7) und (8)]. Dann ist:

$$i\,q\,k\,sn\,\alpha\cdot\sin\vartheta\sin\varphi$$
$$\cdot f(q\,dn\,\alpha\cos\vartheta;\ q\,k\,cn\,\alpha\sin\vartheta\cos\varphi;\ i\,q\,k\,sn\,\alpha\sin\vartheta\sin\varphi)$$

ein Integral der auf die Koordinaten α, ϑ, φ umgerechneten Wellengleichung. Schließlich sei angenommen, die Funktion $f(q\,dn\,\alpha\cos\vartheta;\ q\,k\,cn\,\alpha\sin\vartheta\cos\varphi;\ i\,q\,k\,sn\,\alpha\sin\vartheta\sin\varphi)$ zerfalle in ein Produkt von zwei Funktionen, von denen die eine nur von α, die andere nur von ϑ und φ abhängt:

$$f(q\,dn\,\alpha\cdot\cos\vartheta;\ q\,k\,cn\,\alpha\sin\vartheta\cos\varphi;\ i\,q\,k\,sn\,\alpha\sin\vartheta\sin\varphi)$$
$$=Y(\alpha)\,\Theta(\vartheta,\varphi).$$

Dann ersieht man leicht, daß $dn\,\alpha\,Y(\alpha)$ der Differentialgleichung (11), $\sin\vartheta\sin\varphi\,\Theta(\vartheta,\varphi)$ aber der Differentialgleichung (13) genügen muß. Daraus folgt auch die Differentialgleichung, der $\Theta(\vartheta,\varphi)$ allein zu genügen hat, nämlich:

$$(47)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\Theta}{\partial\vartheta^2}+3\cot\vartheta\dfrac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}+\dfrac{1}{\sin^2\vartheta}\left[\dfrac{\partial^2\Theta}{\partial\varphi^2}+2\cot\varphi\dfrac{\partial\Theta}{\partial\varphi}\right] \\ \qquad -\left[\omega^2(\cos^2\vartheta+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi)+\widetilde{E}\right]\Theta=0; \\ \qquad\qquad \widetilde{E}=E'-2. \end{cases}$$

Die Funktion

$$(w+ix\cos\vartheta_0+iy\sin\vartheta_0\cos\varphi_0+iz\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\cos\tau_0 \\ +iu\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\sin\tau_0\cos\sigma_0+iv\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\sin\tau_0\sin\sigma_0)^n$$

ist in ihrer Abhängigkeit von den Variablen x, y, z, u, v, w ein Integral der sechsdimensionalen Laplacegleichung:

$$(48)\quad \Delta^{VI}f=\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial u^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial w^2}=0.$$

Dies ist unschwer nachzurechnen, so daß wir auf eine Ausführung des Beweises dieser Behauptung verzichten können. Denken wir uns eine Funktion $f(x)$ durch eine konvergente Potenzreihe ihres Argumentes gegeben, so ersieht man leicht, daß auch

$$(49)\quad \begin{cases} f(w+ix\cos\vartheta_0+iy\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 \\ \quad +iz\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\cos\tau_0+iu\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\sin\tau_0\cos\sigma_0 \\ \quad +iv\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\sin\tau_0\sin\sigma_0) \end{cases}$$

der Differentialgleichung (48) genügt. Daraus finden wir dann das allgemeine Integral von (48), indem wir mit einer beliebigen Funktion der Variablen ϑ_0, φ_0, τ_0, σ_0 multiplizieren und dann über diese integrieren. Die Grenzen der Integrationen sind so zu wählen, daß das Integral wirklich der Gleichung (48) genügt, was sich immer erreichen läßt. Ist z. B. die Funktion, mit der man (49) multipliziert, in bezug auf φ_0, τ_0, σ_0 periodisch mit der Periode 2π und so beschaffen, daß sie für $\vartheta_0=0$ und $\vartheta_0=\pi$ einen von den Variablen φ_0, τ_0, σ_0 unabhängigen Wert annimmt, so genügt folgendes Integral der Gleichung (48), wenn $\Phi(\vartheta_0,\varphi_0,\tau_0,\sigma_0)$ eine Funktion mit diesen Eigenschaften ist:

$$(50)\left\{\int_{\vartheta_0=0}^{\pi}\int_{\varphi_0=0}^{2\pi}\int_{\tau_0=0}^{2\pi}\int_{\sigma_0=0}^{2\pi} f(w + i x\cos\vartheta_0 + i y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + \cdots) \cdot \Phi(\vartheta_0,\varphi_0,\tau_0,\sigma_0)\,d\vartheta_0\,d\varphi_0\,d\tau_0\,d\sigma_0.\right.$$

Die Forderung, daß die Integrale von (48) die Variable w nur als Faktor $e^{\varkappa w}$ enthalten sollen, führt die Gleichung (48) in die fünfdimensionale Schwingungsgleichung (46) über, während sich aus (50) das allgemeine Integral dieser ergibt:

$$(51)\quad \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\varkappa(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\cos\tau_0 + u\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\sin\tau_0\cos\sigma_0 + v\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\sin\tau_0\sin\sigma_0)} \cdot \Phi(\vartheta_0,\varphi_0,\tau_0,\sigma_0)\,d\vartheta_0\,d\varphi_0\,d\sigma_0\,d\tau_0.$$

Wie wir zeigten, können aber nur die Integrale Bezug auf unser Problem haben, die die Variablen z, u, v lediglich in der Verbindung $\varrho = \sqrt{z^2+u^2+v^2}$ enthalten. Aus (50) leiten wir solche Ausdrücke in folgender Weise her: Zunächst setzen wir:

$$\Phi(\vartheta_0,\varphi_0,\tau_0,\sigma_0) = \Omega(\vartheta_0,\varphi_0)\sin^3\vartheta_0\sin^2\varphi_0\sin\tau_0,$$

so daß also $\Phi(\vartheta_0,\varphi_0,\tau_0,\sigma_0)$ unabhängig von σ_0 wird. Ferner schreiben wir:

$$z = \varrho\cos\tau;\quad u = \varrho\sin\tau\cos\sigma;\quad v = \varrho\sin\tau\sin\sigma,$$

und definieren schließlich:

$$\cos\tilde{\gamma} = \cos\tau\cos\tau_0 + \sin\tau\sin\tau_0\cos(\sigma-\sigma_0).$$

Dies in (51) eingesetzt, erhalten wir:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\varkappa(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + \varrho\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\cos\tilde{\gamma})} \cdot \Omega(\vartheta_0,\varphi_0)\sin^3\vartheta_0\sin^2\varphi_0\sin\tau_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0\,d\tau_0\,d\sigma_0.$$

Beachtet man ferner die von Heine[1]) abgeleitete Gleichung:

$$\int_{\tau_0=0}^{\pi}\int_{\sigma_0=0}^{2\pi} f(\cos\tilde{\gamma})\sin^{n+1}\tau_0\sin^n\sigma_0\,d\tau_0\,d\sigma_0 = \sqrt{\pi}\,\frac{\Pi\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Pi\left(\frac{n}{2}\right)}\int_0^{\pi} f(\cos\tilde{\gamma})\sin^{n+1}\tilde{\gamma}\,d\tilde{\gamma},$$

dann aber auch die Gleichung (30b), so ergibt sich schließlich unter Vernachlässigung unwesentlicher Konstanten:

$$(51\,a)\quad \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\varkappa(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)}\,\psi_0(\varkappa\varrho\sin\vartheta_0\sin\varphi_0) \cdot \Omega(\vartheta_0,\varphi_0)\sin^3\vartheta_0\sin^2\varphi_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

1) E. Heine, a. a. O. I, S. 310.

Hier ersetzen wir ϱ durch z und rechnen dann die Größen x, y, z auf die Koordinaten $\alpha, \vartheta, \varphi$ [Gleichungen (7) und (8)] um. Da auch die vorhin eingeführte Funktion $Y(\alpha)\cdot\Theta(\vartheta,\varphi)$ ein Integral der Schwingungsgleichung (46) war, so liegt es nahe, die Darstellung

$$\begin{aligned} &Y(\alpha)\cdot\Theta(\vartheta,\varphi)\\ &= \text{const}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\omega(dn\alpha\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + kcn\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\\ &\qquad\cdot\psi_0(i\omega k sn\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)\\ &\qquad\cdot\Omega(\vartheta_0\varphi_0)\sin^3\vartheta_0\sin^2\varphi_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0;\quad \omega = x\cdot q \end{aligned}$$

zu vermuten. Setzen wir hier $\alpha = 0$, so werden wir auf folgende Darstellung für die Integrale der Differentialgleichung (47) geführt:

$$(51\,b)\quad \Theta(\vartheta,\varphi) = \text{const}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\cdot\Omega(\vartheta_0,\varphi_0)\sin^3\vartheta_0\sin^2\varphi_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.$$

Hierin ist dann noch die zunächst willkürliche Funktion Ω, von der wir nur Endlichkeit, Eindeutigkeit und Stetigkeit für $0<\vartheta_0<\pi$; $0<\varphi_0<2\pi$ fordern, so zu bestimmen, daß die durch (51 b) dargestellte Funktion $\Theta(\vartheta,\varphi)$ der Differentialgleichung (47) genügt.

Wir führen einen Operator $\widetilde{D}_{\vartheta,\varphi}$ ein durch die Gleichung

$$\widetilde{D}_{\vartheta,\varphi} = \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin^3\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right] - \omega^2(\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi).$$

Man zeigt nun, daß die Funktion $e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}$ der Differentialgleichung

$$\widetilde{D}_{\vartheta,\varphi}f - \widetilde{D}_{\vartheta_0\varphi_0}f = 0$$

genügt. Dazu beachte man, daß der jetzt eingeführte Operator mit dem früher auf S. 627 eingeführten Operator in folgender Weise zusammenhängt:

$$\widetilde{D}_{\vartheta,\varphi} = D_{\vartheta,\varphi} + 2\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{2\cot\varphi}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

da ferner $e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}$ der Gleichung

$$D_{\vartheta,\varphi}f - D_{\vartheta_0\varphi_0}f = 0$$

Genüge leistet, ist es nur noch nötig zu zeigen, daß

$$\left(\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{\cot\varphi}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)f=\left(\cot\vartheta_0\frac{\partial}{\partial\vartheta_0}+\frac{\cot\varphi_0}{\sin^2\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial\varphi_0}\right)\cdot f$$

ist; dies aber rechnet man leicht mit Hilfe der auf S. 628 gegebenen Formeln nach.

Nun verfährt man genau wie früher, indem man mit Hilfe von partiellen Integrationen zeigt, daß die durch (51 b) dargestellte Funktion sicher der Differentialgleichung (47) genügt, wenn $\Omega(\vartheta_0\varphi_0)$ diese selbe Differentialgleichung befriedigt. Man schließt daraus, daß die Lösungen der homogenen Integralgleichung

$$(52)\quad \left\{\begin{array}{l}\Theta(\vartheta,\varphi)=\lambda\int\limits_0^{\pi}\int\limits_0^{2\pi}e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\\ \qquad\cdot\theta(\vartheta_0,\varphi_0)\sin^3\vartheta_0\sin^2\varphi_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0\end{array}\right.$$

Integrale der Differentialgleichung (47) sind.

Uns interessieren aber nicht die Integrale von (47), sondern wir suchen die Integrale der Differentialgleichung (13). Wir hatten aber gezeigt, daß die Integrale von (47), wenn man sie mit $\sin\vartheta\sin\varphi$ multipliziert, Integrale von (13) sein müssen. Wir werden daher die Gleichung (52) mit $\sin\vartheta\sin\varphi$ multiplizieren und erhalten dann, wenn wir mit $\Lambda(\vartheta,\varphi)$ die Funktion $\sin\vartheta\sin\varphi\cdot\Theta(\vartheta,\varphi)$ bezeichnen, den Satz, daß gewisse Integrale der Differentialgleichung (13) folgende Integralgleichung befriedigen:

$$(53)\quad \left\{\begin{array}{l}\Lambda(\vartheta,\varphi)=\lambda\int\limits_0^{\pi}\int\limits_0^{2\pi}\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0\\ \qquad\cdot e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0+k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\cdot\Lambda(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0.\end{array}\right.$$

Fragen wir aber, welche Integrale von (13) dieser Integralgleichung genügen müssen, so erhalten wir zur Antwort: Diejenigen Integrale, die, durch $\sin\vartheta\sin\varphi$ dividiert immer noch auf einer Kugelfläche endlich, eindeutig und stetig bleiben. Nun sieht man aber sofort, daß diese Eigenschaften gerade den noch fehlenden beiden Lösungstypen zukommt.

Es ist leicht zu verifizieren, daß der Kern der Integralgleichung (53) aus dem der Integralgleichung (19) dadurch hervorgeht, daß man diesen nach φ_0 differentiiert und dann mit $-\frac{1}{i\omega k}\operatorname{tg}\varphi$ multipliziert:

$$\sin\vartheta \sin\vartheta_0 \sin\varphi \sin\varphi_0 \, e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}$$

$$= -\frac{1}{i\omega k}\operatorname{tg}\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi_0}\left(e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)}\right).$$

Dadurch, daß wir diese Operation an der Reihe (28) ausführen, erhalten wir die Reihenentwicklung für

$$\sin\vartheta \sin\vartheta_0 \sin\varphi \sin\varphi_0 \, e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)};$$

$$(54)\quad \begin{cases} \sin\vartheta \sin\vartheta_0 \sin\varphi \sin\varphi_0 \cdot e^{i\omega(\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)} \\ \quad = -\dfrac{1}{i\omega k}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} i^n (2n+1)\,\frac{\psi_n\left(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}\right)^n} \\ \quad \cdot\left\{\operatorname{tg}\varphi\displaystyle\sum_{m=1}^{n} m\cdot G_n^m(\cos\vartheta, k\sin\vartheta\cos\varphi)\,P_n^m(\cos\vartheta_0)\sin m\varphi_0\right\}. \end{cases}$$

Für die noch fehlenden beiden Typen machen wir die Ansätze:

$$(55)\quad U_{2p}(\vartheta,\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\sum_{m=1}^{n} B_{2n}^{2m}\,P_{2n}^{2m}(\cos\vartheta)\sin 2m\varphi\right)$$

$$(56)\quad U_{2p+1}(\vartheta,\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\sum_{m=1}^{n} B_{2n+1}^{2m}\,P_{2n+1}^{2m}(\cos\vartheta)\sin 2m\varphi\right)$$

und zeigen wie früher, daß

$$(57)\quad \begin{cases} B_{2n}^{2m} = (-1)^{n+1}(4n+1)\cdot\dfrac{\lambda\cdot 2m}{i\omega k} \\ \quad \cdot\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\psi_{2n}\left(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0}\right)^{2n}}\cdot\operatorname{tg}\varphi_0 \\ \quad \cdot G_{2n}^{2m}(\cos\vartheta_0; k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0) \\ \qquad \cdot U_{2p}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0 \end{cases}$$

$$(58)\quad \begin{cases} B_{2n+1}^{2m} = (-1)^{n+1}(4n+3)\cdot\dfrac{\lambda\cdot 2m}{\omega k} \\ \quad \cdot\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\psi_{2n+1}\left(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0}\right)}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0}\right)^{2n+1}}\cdot\operatorname{tg}\varphi_0 \\ \quad \cdot G_{2n+1}^{2m}(\cos\vartheta_0; k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0) \\ \qquad \cdot U_{2p+1}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\,d\vartheta_0\,d\varphi_0 \end{cases}$$

ist. Die Richtigkeit der Ansätze (55) und (56) folgt dann noch daraus, daß die Integrale

$$(57a)\quad \left\{ \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\psi_n(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})}{(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos\varphi_0})^n} \cdot \operatorname{tg}\varphi_0 \right.$$
$$\left. \cdot\, G_n^m(\cos\vartheta_0; k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)\, U_{2p}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 \right.$$

$$(58a)\quad \left\{ \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\psi_n(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos^2\varphi_0})}{(\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2\sin^2\vartheta_0\cos\varphi_0})^n} \cdot \operatorname{tg}\varphi_0 \right.$$
$$\left. \cdot\, G_n^m(\cos\vartheta_0; k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)\, U_{2p+1}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 \right.$$

verschwinden, wenn in (57a) $n = 2\sigma + 1$ und $m = 2\tau$ oder $m = 2\tau + 1$ bzw. $n = 2\sigma$ und $m = 2\tau + 1$ ist, oder entsprechend in (58a) $n = 2\sigma$ und $m = 2\tau$ oder $m = 2\tau + 1$ bzw. $n = 2\sigma + 1$ und $m = 2\tau + 1$ ist. Der Beweis für diese Behauptung ist ganz analog dem früher geführten, so daß er hier unterdrückt werden kann.

Schließlich ist auch in ganz der gleichen Weise, wie früher, der Konvergenzbeweis für die Reihen (55) und (56) durchzuführen. Auch dies soll hier unterlassen werden. Es ist zu diesem Zwecke nur zu bemerken, daß das Produkt

$$(59)\qquad \operatorname{tg}\varphi_0 \cdot G_n^m(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0),$$

wenn $m > 0$ ist (und nur solche treten in den hier betrachteten Reihen auf), endlich bleibt, weil für $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$ die Größe $G_n^m(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)$ mindestens wie $\cos\varphi_0$ verschwindet [vgl. die Gleichungen (27)]. Daraus folgt dann noch, daß (59) im Bereich der Variablen $0 \leqq \vartheta_0 \leqq \pi;\ 0 \leqq \varphi_0 \leqq 2\pi$ ein Maximum besitzt, daß niemals größer ist als das von

$$G_n^m(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0),$$

d. h. als Abschätzung für (59) können wir die auf S. 643 gegebene, für $G_n^m(\cos\vartheta_0;\ k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0)$ gültige benutzen.

Wir haben in den beiden letzten Paragraphen den Beweis erbracht, daß es acht und nur acht voneinander verschiedene Typen für die Integrale der Differentialgleichung (13) geben kann. Wir werden uns nunmehr einer Methode zuwenden,

die uns in die Lage versetzt, für die Integrale von (13) angenäherte Ausdrücke zu geben, werden aber, um nachher prinzipielle Ausführungen nicht durch Nebenrechnungen unterbrechen zu müssen, einen Paragraphen einschieben, in dem einige Formeln entwickelt werden sollen, die dann zur numerischen Auswertung unerläßlich sind.

§ 9. Einige Hilfsformeln

Nach Heine[1]) ist es möglich, die Differentialquotienten der Kugelfunktionen als Entwicklungskoeffizienten einer bestimmten Potenzreihe darzustellen; und zwar sind die Differentialquotienten $\frac{d^\nu P_{n+\nu}(x)}{dx^\nu}$ die Entwicklungskoeffizienten folgender Funktion:

$$T = \frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}^{2\nu+1}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2^\nu \Pi(\nu-\frac{1}{2})} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} r^n \frac{d^\nu P_{n+\nu}(x)}{dx^\nu}.$$

Nach der Definition von T ist sicher

$$\ln T = -\frac{2\nu+1}{2} \ln(1-2rx+r^2)$$

und daraus folgt durch Differentiation nach r:

$$(1-2rx+r^2)\frac{\partial T}{\partial r} + (2\nu+1)(r-x)T = 0.$$

Hier ersetzen wir nun T durch die Reihenentwicklung und ordnen nach steigenden Potenzen von r. Die Gleichung kann nur erfüllt sein, wenn die Koeffizienten der Potenzreihe verschwinden. Dies gibt eine Rekursionsformel für die Funktionen $\frac{d^\nu P_{n+\nu}(x)}{dx^\nu}$. Wir ersetzen dann noch n durch $n-\nu$ und beachten, daß der gleichen Rekursionsformel auch die Funktionen

$$P_n^\nu(x) = \sqrt{1-x^2}^\nu \frac{d^\nu P_n(x)}{dx^\nu}$$

genügen müssen. Wir finden:

$$(60)\quad \begin{cases} (2n+1)\cdot x \cdot P_n^\nu(x) = (n-\nu+1)P_{n+1}^\nu(x) + (n+\nu)P_{n-1}^\nu(x) \\ (2\nu+1)\cdot x \cdot P_\nu^\nu(x) = P_{\nu+1}^\nu(x), \end{cases}$$

wenn $n > \nu$.

1) E. Heine, a. a. O. I, S. 451ff.

Durch nochmalige Anwendung dieser Formeln ergibt sich weiter:

$$x^2 P_n^\nu(x) = \frac{2\binom{n-\nu+2}{2}}{(2n+1)(2n+3)} P_{n+2}^\nu(x) + \frac{2n^2-2\nu^2+2n-1}{(2n-1)(2n+3)} P_n^\nu(x) + \frac{2\binom{n+\nu}{2}}{4n^2-1} P_{n-2}^\nu(x) \quad n > \nu+1$$

$$x^2 P_{\nu+1}^\nu(x) = \frac{6}{(2\nu+3)(2\nu+5)} P_{\nu+3}^\nu(x) + \frac{3}{(2\nu+5)} P_{\nu+1}^\nu(x)$$

$$x^2 P_\nu^\nu(x) = \frac{2}{(2\nu+1)(2\nu+3)} P_{\nu+2}^\nu(x) + \frac{1}{(2\nu+3)} P_\nu^\nu(x).$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen gelingt es dann, die Integrale

$$x_{n,m}^{\nu,j} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2\vartheta\, P_n^\nu(\cos\vartheta)\, P_m^j(\cos\vartheta) \cos\nu\varphi \cos j\varphi \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

auszuwerten.

Von allen möglichen Größen $x_{n,m}^{\nu,j}$, die durch Variation des zweiten unteren und des zweiten oberen Index entstehen (wobei allerdings immer $j \leqq m$ sein muß), sind nur die von Null verschieden, die erstens gleiche obere Indizes haben, und für deren untere Indizes eine der Gleichungen $m = n,\ n-2,\ n+2$ erfüllt ist. Wir erhalten[1]):

(60a)
$$\begin{cases} x_{n,n+2}^{\nu,\nu} = \dfrac{2}{(n-\nu)!} \dfrac{(n+\nu+2)!\,\pi}{(2n+1)(2n+3)(2n+5)}; \\ x_{n,n}^{\nu,\nu} = \dfrac{2(2n^2-2\nu^2+2n-1)(n+\nu)!\,\pi}{(2n-1)(2n+1)(2n+3)(n-\nu)!}; \\ x_{n,n-2}^{\nu,\nu} = \dfrac{2(n+\nu)!\,\pi}{(2n-3)(2n-1)(2n+1)(n-\nu-2)!}, \end{cases}$$

(60b)
$$x_{\nu+1;\,\nu+3}^{\nu,\nu} = \frac{2(2\nu+2)!\,\pi}{(2\nu+5)(2\nu+7)}; \quad x_{\nu+1;\,\nu+1}^{\nu,\nu} = \frac{6(2\nu+1)!\,\pi}{(2\nu+3)(2\nu+5)},$$

(60c)
$$x_{\nu;\,\nu+2}^{\nu,\nu} = \frac{2(2\nu+2)!\,\pi}{(2\nu+1)(2\nu+3)(2\nu+5)}; \quad x_{\nu,\nu}^{\nu,\nu} = \frac{2(2\nu)!\,\pi}{(2\nu+1)(2\nu+3)}.$$

---

1) Unter Beachtung der Gleichungen

$$\int_{-1}^{+1} P_\varkappa^\lambda(x)\, P_\mu^\lambda(x)\, dx = 0,$$

wenn $\varkappa \neq \mu$ und gleich $\dfrac{2}{2\varkappa+1} \dfrac{(\varkappa+\lambda)!}{(\varkappa-\lambda)!}$, wenn $\varkappa = \mu$.

In Heines Handbuch der Kugelfunktionen[1]) wird die Richtigkeit folgender Gleichung bewiesen:

$$\frac{dP_{n+1}(x)}{dx} - \frac{dP_{n-1}(x)}{dx} = (2n+1)P_n(x).$$

Aus ihr folgt durch ν-fache Differentiation und Multiplikation mit $\sqrt{1-x^2}^{\nu+1}$, wenn die Ungleichung $n > \nu + 1$ erfüllt ist:

$$(61) \qquad (2n+1)\sqrt{1-x^2}\,P_n^{\nu}(x) = P_{n+1}^{\nu+1}(x) - P_{n-1}^{\nu+1}(x).$$

Ferner folgt, wenn $n > \nu + 3$ ist, die Gleichung:

$$(62) \quad \begin{cases} (1-x^2)P_n^{\nu}(x) = \dfrac{1}{(2n+1)(2n+3)}P_{n+2}^{\nu+2}(x) \\ \quad - \dfrac{2}{(2n-1)(2n+3)}P_n^{\nu+2}(x) + \dfrac{1}{4n^2-1}P_{n-2}^{\nu+2}(x). \end{cases}$$

Setzt man schließlich fest, man wolle unter $P_n^{\nu}(x)$ dann die Null verstehen, wenn der obere Index der Funktion größer als der untere ist, so gilt die Gleichung (62) ohne die durch die Ungleichung $n > \nu + 3$ eingeführte Beschränkung.

Jetzt sind wir in der Lage, die Integrale

$$\sigma_{n,m}^{\nu,j} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin^3\vartheta \cos^2\varphi\, P_n^{\nu}(\cos\vartheta)\cos\nu\varphi \cdot P_m^{j}(\cos\vartheta)\cos j\varphi \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

zu berechnen. Dazu beachte man, daß die Gleichung

$$\cos^2\varphi\cos\nu\varphi\cos j\varphi = \frac{1}{4}\{\cos(\nu+1)\varphi + \cos(\nu-1)\varphi\} \cdot \{\cos(j+1)\varphi + \cos(j-1)\varphi\}$$

gilt, woraus geschlossen werden kann, daß die Größen $\sigma_{n,m}^{\nu,j}$ nur dann von Null verschieden sind, wenn für die oberen Indizes eine der Gleichungen $j = \nu$, $\nu + 2$; $\nu - 2$ erfüllt ist. Indem man die Integration über φ ausführt, gelangt man zu folgenden Integralen:

$$\int_{-1}^{+1} P_n^{\nu}(x)\,P_m^{\nu}(x)(1-x^2)\,dx; \qquad \int_{-1}^{+1} P_n^{\nu}(x)\,P_m^{\nu+2}(x)(1-x^2)\,dx;$$

$$\int_{-1}^{+1} P_n^{\nu}(x)\,P_m^{\nu-2}(x)(1-x^2)\,dx.$$

1) E. Heine, a. a. O. I, S. 93.

Diese lassen sich mit Hilfe der Formeln (61) und (62) auf die Form

$$\int_{-1}^{+1} P_\varkappa^\lambda(x) \cdot P_\mu^\lambda(x)\, dx$$

bringen, wo beide Kugelfunktionen die gleichen oberen Indizes haben. Solche Integrale wissen wir aber gemäß der Fußnote auf S. 658 zu berechnen.

Wenn wir noch als Definition einführen: wir wollen unter $\sigma_{n,m}^{\nu,j}$ die Null verstehen, sobald einer der beiden oberen Indizes (oder auch beide) größer wird als der unter ihm stehende, so können wir die gesuchten Größen $\sigma_{n,m}^{\nu,j}$, soweit eine der Gleichungen $j = \nu,\ \nu+2,\ \nu-2$ erfüllt ist, nur unter Beachtung dieser beiden Beschränkungen allgemein durch folgende Ausdrücke geben:

$$(63)\quad \left\{\begin{aligned}
\sigma_{n,n-2}^{\nu,\nu-2} &= \frac{\pi}{2}\,\frac{(n+\nu)!}{(4n^2-1)(2n-3)(n-\nu)!}\,;\\
\sigma_{n,n-2}^{\nu,\nu} &= -\,\pi\,\frac{(n+\nu)!}{(4n^2-1)(2n-3)(n-\nu-2)!}\,;\\
\sigma_{n,n-2}^{\nu,\nu+2} &= \frac{\pi}{2}\,\frac{(n+\nu)!}{(4n^2-1)(2n-3)(n-\nu-4)!}\,;\\
\sigma_{n,n}^{\nu,\nu-2} &= -\,\pi\,\frac{(n+\nu)!}{(4n^2-1)(2n+3)(n-\nu)!}\,;\\
\sigma_{n,n}^{\nu,\nu} &= \frac{\pi}{(2n+1)^2}\left\{\frac{(n+\nu+2)!}{(2n+3)(n-\nu)!} + \frac{(n+\nu)!}{(2n-1)(n-\nu+2)!}\right\};\\
\sigma_{n,n}^{\nu,\nu+2} &= -\,\pi\,\frac{(n+\nu+2)!}{(4n^2-1)(2n+3)(n-\nu-2)!}\,;\\
\sigma_{n,n+2}^{\nu,\nu-2} &= \frac{\pi}{2}\,\frac{(n+\nu)!}{(2n+1)(2n+3)(2n+5)(n-\nu)!}\,;\\
\sigma_{n,n+2}^{\nu,\nu} &= -\,\pi\,\frac{(n+\nu+2)!}{(2n+1)(2n+3)^2(n-\nu)!}\,;\\
\sigma_{n,n+2}^{\nu,\nu+2} &= \frac{\pi}{2}\cdot\frac{(n+\nu+4)!}{(2n+1)(2n+3)(2n+5)(n-\nu)!}\,.
\end{aligned}\right.$$

§ 10. **Das Variationsproblem, das der Differentialgleichung (13) äquivalent ist**

Wir betrachten das Integral

$$(64)\quad \int_{-1}^{+1}\int_{0}^{2\pi}\Big\{(1-x^2)\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2+\frac{1}{1-x^2}\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)^2 + (f(x,\varphi))^2\cdot\omega^2\cdot[x^2+k^2(1-x^2)\cos^2\varphi]\Big\}\,dx\,d\varphi$$

und suchen die in diesem vorkommende, zunächst willkürliche Funktion $f(x, \varphi)$ so zu bestimmen, daß das Integral (64) einen Extremwert annimmt, indem wir gleichzeitig der Funktion $f(x, \varphi$ die Nebenbedingung

$$(65)\quad \int_{-1}^{+1}\int_{0}^{2\pi}(f(x,\varphi))^2\,dx\,d\varphi = 1$$

auferlegen. Dieses Variationsproblem mit Nebenbedingung läßt sich bekanntlich durch ein gewöhnliches ersetzen, nämlich durch das folgende:

$$(66)\quad \delta I=\delta\int_{-1}^{+1}\int_{0}^{2\pi}\Big\{(1-x^2)\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)^2+\frac{1}{1-x^2}\cdot\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)^2 + (f(x,\varphi))^2\omega^2\cdot(x^2+k^2(1-x^2)\cos^2\varphi) + (f(x,\varphi))^2E'\Big\}\,dx\,d\varphi=0,$$

in dem E' ein noch zu bestimmender Parameter ist.

In bekannter Weise zeigt man durch partielle Integration, daß δI folgendem Ausdruck gleich wird:

$$\delta I=\int_{0}^{2\pi}\left[(1-x^2)\cdot\frac{\partial f}{\partial x}\cdot\delta f\right]_{x=-1}^{x=+1}d\varphi+\int_{-1}^{+1}\frac{dx}{1-x^2}\left[\frac{\partial f}{\partial \varphi}\cdot\delta f\right]_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi}$$
$$-\int_{-1}^{+1}\int_{0}^{2\pi}dx\cdot d\varphi\cdot\delta f(x,\varphi)\left[\frac{\partial}{\partial x}\left((1-x^2)\frac{\partial f}{\partial x}\right)+\frac{1}{1-x^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}\right.$$
$$\left.-f(x,\varphi)\left(\omega^2[x^2+k^2(1-x^2)\cos^2\varphi]+E'\right)\right],$$

so daß wir für das Verschwinden von δI zwei Bedingungen finden, die gleichzeitig erfüllt sein müssen: Erstens hat $f(x, \varphi)$ der Differentialgleichung

$$(67)\quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x}\left((1-x^2)\frac{\partial f}{\partial x}\right)+\frac{1}{1-x^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \\ \qquad -f\left(\omega^2[x^2+k^2(1-x^2)\cos^2\varphi]+E'\right)=0 \end{cases}$$

zu genügen. Dies ist aber nichts anderes als die Differentialgleichung (13), in der nur an die Stelle von $\cos\vartheta$ die Größe x gesetzt wurde. Die zweite Bedingung ist die, daß die einfachen Integrale

$$\int_0^{2\pi}\left[(1-x^2)\frac{\partial f}{\partial x}\delta f\right]_{x=-1}^{x=+1}d\varphi\,; \qquad \int_{-1}^{+1}\frac{dx}{1-x^2}\cdot\left[\frac{\partial f}{\partial \varphi}\delta f\right]_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi}$$

verschwinden. Dieser Bedingung wird aber Genüge geleistet, wenn die Funktion $f(x,\varphi)$ endlich, eindeutig und stetig für $-1\leqq x\leqq+1$ und periodisch in φ von der Periode 2π ist. Daher ist die Gleichung (64) mit dem in dieser Arbeit an die Differentialgleichung (13) anknüpfenden Randwertproblem identisch. Wir werden für $f(x,\varphi)$ einen der Ansätze machen, deren Existenz wir in den §§ 7 und 8 erwiesen haben. Da der hier einzuschlagende Weg wesentlich unabhängig davon ist, welcher der acht verschiedenen Typen der Betrachtung zugrunde gelegt wird, wählen wir zur Veranschaulichung der folgenden Methode die durch die Gleichung (31) dargestellte Funktion, der als Typ der Bezeichnung $R_{2n}(\vartheta,\varphi)$ zukommt. Wir werden jedoch eine kleine Abänderung vornehmen, indem wir schreiben:

$$(68)\qquad R_{2n}(\vartheta,\varphi)=\sum_{\tau=0}^{\tau=N}\left(\sum_{\nu=0}^{\nu=\tau}A_{2\tau}^{2\nu}P_{2\tau}^{2\nu}(\cos\vartheta)\cos 2\nu\varphi\right).$$

Hier haben wir an die Stelle der Grenze ∞ für die über τ zu erstreckende Summe die Zahl N gesetzt. Über N wollen wir nichts voraussetzen; zunächst sei N nur eine sehr große Zahl, die nicht weiter beschränkt ist. Wir entgehen durch diese Festsetzung der Notwendigkeit von Konvergenzbetrachtungen für eine im folgenden aufzustellende Determinante. Wir können hinterher zeigen, daß die erhaltenen Ergebnisse von der Größe der Zahl N vollkommen unabhängig sind, woraus dann hervorgeht, daß N über alle Grenzen wachsen darf, ohne daß dadurch die angestellten Überlegungen hinfällig werden.

Setzen wir jetzt (68) in (64) ein, so wird das Integral I eine Funktion lediglich der zunächst willkürlichen Koeffi-

zienten $A_{2\tau}^{2\nu}$. Da (64) einen Extremwert haben soll, haben wir auf die Funktion $I(A_0^0, A_2^0, A_2^2, A_4^0 \ldots)$ die Regeln der Differentialrechnung anzuwenden, also die Gleichungen

$$\frac{\partial I}{\partial A_{2\tau}^{2\nu}} = 0 \tag{69}$$

zu bilden. Die Anzahl dieser Gleichungen ist gerade der Anzahl aller vorhandenen $A_{2\tau}^{2\nu}$ gleich, so daß die $A_{2\tau}^{2\nu}$ aus diesen Gleichungen sich berechnen lassen werden. Die Gleichungen (70) lassen sich in folgender Form darstellen:

$$\left\{ \sum_{m=0}^{N} \left\{ \sum_{j=0}^{m} A_{2m}^{2j} \left(\Theta_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j} + \omega^2 \left[\varkappa_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j} + k^2 \sigma_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j} \right] \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \Omega_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j} \cdot E' \right) \right\} = 0; \quad \nu \leqq \tau = 1, 2, 3 \ldots N, \tag{70}$$

wo

$$\left\{ \Omega_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j} = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} P_{2\tau}^{2\nu}(x) \cos 2\nu\varphi \, P_{2m}^{2j}(x) \cos 2j\varphi \, dx \, d\varphi \right. \\ \left. = \begin{cases} 0 & \text{wenn} \quad \tau \neq m \quad \nu \neq j, \\ \dfrac{2\pi}{4\tau+1} \dfrac{(2\tau+2\nu)!}{(2\tau-2\nu)!} & \text{wenn} \quad \begin{matrix} \tau = m \\ \nu = j \end{matrix}; \quad \nu \neq 0, \\ \dfrac{4\pi}{4\tau+1} & \text{wenn} \quad \begin{matrix} \tau = m \\ \nu = j = 0 \end{matrix} \end{cases} \right. \tag{71}$$

Für die Größen $\Theta_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j}$ ergeben sich die Gleichungen

$$\left\{ \Theta_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j} = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} \left\{ (1-x^2) \frac{\partial P_{2\tau}^{2\nu}}{\partial x} \cdot \frac{\partial P_{2m}^{2j}}{\partial x} \cos 2\nu\varphi \cdot \cos 2j\varphi \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{4\nu j}{1-x^2} P_{2\tau}^{2\nu}(x) P_{2m}^{2j}(x) \sin 2\nu\varphi \sin 2j\varphi \right\} dx \, d\varphi, \right. \tag{72}$$

während die $\varkappa_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j}$ und $\sigma_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j}$ durch die Gleichungen (60), (60a), (60b), bzw. durch (63) gegeben sind.

Indem wir an den Gleichungen (72) die Integration nach φ ausführen, sehen wir, daß nur diejenigen Koeffizienten von Null verschieden sein können, deren obere Indizes einander gleich sind. Wir erhalten so die möglicherweise von Null verschiedenen $\Theta_{2\tau,\,2m}^{2\nu,\,2j}$ durch die Gleichung:

$$(73)\quad \left\{ \Theta^{2\nu,\,2\nu}_{2\tau,\,2m} = \begin{Bmatrix} \pi \\ 2\pi \end{Bmatrix} \cdot \left\{ \int_{-1}^{+1} (1-x^2) \frac{dP^{2\nu}_{2\tau}}{dx} \cdot \frac{dP^{2\nu}_{2m}}{dx}\, dx \right. \right.$$
$$\left. \left. - 4\cdot\nu^2 \int_{-1}^{+1} \frac{P^{2\nu}_{2\tau}(x)\cdot P^{2\nu}_{2m}(x)\, dx}{1-x^2} \right\}. \right.$$

Das erste der beiden Integrale integrieren wir partiell und erhalten:

$$\int_{-1}^{+1} (1-x^2) \frac{dP^{2\nu}_{2\tau}}{dx} \cdot \frac{dP^{2\nu}_{2m}}{dx}\, dx$$
$$= -\int_{-1}^{+1} P^{2\nu}_{2m}(x) \cdot \frac{d}{dx}\left((1-x^2) \frac{dP^{2\nu}_{2\tau}}{dx} \right) dx .$$

Beachtet man nun, daß die Zugeordneten der Kugelfunktionen der Differentialgleichung

$$\frac{d}{dx}\left((1-x^2) \frac{dP^{2\nu}_{2\tau}}{dx} \right) = -\left[2\tau(2\tau+1) - \frac{4\nu^2}{1-x^2} \right] P^{2\nu}_{2\tau}(x)$$

genügen, so sieht man leicht, daß sich die $\Theta^{2\nu,\,2\nu}_{2\tau,\,2\tau}$ von den $\Omega^{2\nu,\,2\nu}_{2\tau,\,2\tau}$ nur durch den Faktor $2\tau(2\tau+1)$ unterscheiden[1]):

$$(74)\qquad \Theta^{2\nu,\,2\nu}_{2\tau,\,2\tau} = 2\tau(2\tau+1)\, \Omega^{2\nu,\,2\nu}_{2\tau,\,2\tau}.$$

Bezeichnen wir ferner mit $a^{2\nu,\,2j}_{2\tau,\,2m}$ die Größen $\varkappa^{2\nu,\,2j}_{2\tau,\,2m} + k^2 \sigma^{2\nu,\,2j}_{2\tau,\,2m}$, so führt die Lösung der linearen Gleichungen (71) auf die Determinante, die auf der folgenden Seite dargestellt ist. In dieser Determinante ist jede Zeile und jede Kolonne durch ein Indexduo gekennzeichnet. Die Ordnung der Reihen und Kolonnen in (75) ist so vorgenommen, daß alle Zeilen bzw. Kolonnen mit dem unteren Index 2τ vor den Zeilen bzw. Kolonnen angeordnet sind, deren unterer Index größer ist als 2τ. Ebenso sind Zeilen bzw. Kolonnen, die gleiche untere Indizes haben, nach der Größe der oberen Indizes geordnet. Die Koeffizienten $a^{2\nu,\,2j}_{2\tau,\,2m}$ sind symmetrisch insofern, als man das erste Indexduo mit dem zweiten vertauschen darf, ohne daß die Koeffizienten ihren Wert ändern. Es ist also $a^{2\nu,\,2j}_{2\tau,\,2m} - a^{2j,\,2\nu}_{2m,\,2\tau} = 0$, woraus folgt, daß (75) eine symmetrische Determinante ist.

1) Die $\Theta^{2\nu,\,2\nu}_{2\tau,\,2m}$ mit verschiedenen unteren Indizes verschwinden wegen der Orthogonalität der $P^{\nu}_{n}(x)$ mit gleichem oberen Index. Vgl. Fußnote S. 658.

Das Gleichungssystem (69) ist linear und homogen. Daher gibt es dann nur von Null verschiedene Werte der $A_{2\tau}^{2\nu}$, die die Gleichungen (71) lösen, wenn die Determinante (75) verschwindet. Die einzige in (75) vorkommende Größe, deren Wert zahlenmäßig noch nicht eindeutig festgelegt ist, ist die Größe E'. Daher haben wir E' so zu bestimmen, daß die Determinante verschwindet. Man sieht sofort, daß die Gleichung, durch die E' bestimmt wird, eine sogenannte Säkulargleichung ist, deren Wurzeln alle reell sind, da die Determinante (75) symmetrisch ist.

Die Determinante (75) ist eine Funktion von ω^2. Die durch das Verschwinden der Determinante bestimmten Werte von E' werden daher im allgemeinen auch Funktionen von ω^2; es liegt nahe, für E' einen Reihenansatz mit unbestimmten Koeffizienten zu machen, indem wir schreiben:

$$(76)\quad \left\{ \begin{array}{l} E' = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \omega^2 + \varepsilon_2 \omega^4 \\ \qquad\qquad + \varepsilon_3 \omega^6 + \dots \end{array} \right.$$

Auch die Determinante wird eine Reihenentwicklung nach Potenzen von ω^2 gestatten, um deren Konvergenz wir uns nicht zu kümmern brauchen, da die Determinante gemäß den über die Zahl N gemachten Voraussetzungen endlich ist; aus der speziellen Form der Abhängigkeit der einzelnen Glieder der Determinante (75) von ω^2 folgt dann, daß auch die Potenzreihe endlich sein muß. In bekannter Weise ist:

$$(75)\quad D = \begin{vmatrix} \Omega_{00}^{00} E' + \omega^2 a_{00}^{00}; & \omega^2 a_{02}^{00}; & \omega^2 a_{02}^{02}; & \omega^2 a_{04}^{02}; \dots \\ \omega^2 a_{20}^{00}; & \Omega_{22}^{00}(6 + E') + \omega^2 a_{22}^{00}; & \omega^2 a_{22}^{02}; & \omega^2 a_{24}^{02}; \dots \\ \omega^2 a_{20}^{20}; & \omega^2 a_{22}^{20}; & \Omega_{22}^{22}(6 + E') + \omega^2 a_{22}^{22}; & \omega^2 a_{24}^{22}; \dots \\ \omega^2 a_{40}^{00}; & \omega^2 a_{42}^{00}; & \omega^2 a_{42}^{02}; & \omega^2 a_{44}^{02}; \dots \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \omega^2 a_{04}^{00}; & \dots\dots \\ \omega^2 a_{24}^{00}; & \dots\dots \\ \omega^2 a_{24}^{20}; & \dots\dots \\ \Omega_{44}^{00}(20 + E') + \omega^2 a_{44}^{00}; & \dots\dots \\ \dots\dots & \dots\dots \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \omega^2 a_{04}^{02}; & \dots\dots \\ \omega^2 a_{24}^{02}; & \dots\dots \\ \omega^2 a_{24}^{22}; & \dots\dots \\ \omega^2 a_{44}^{02}; & \dots\dots \\ \Omega_{44}^{22}(20 + E') + \omega^2 a_{44}^{22}; & \dots\dots \end{vmatrix}$$

$$(77) \qquad D = (D)_{\omega=0} + \sum_{\varrho=1}^{Q} \frac{\omega^{2\varrho}}{\varrho!} \left(\frac{d^{\varrho} D}{d(\omega^2)^{\varrho}} \right)_{\omega=0},$$

wo Q eine sehr große Zahl ist, die wir hier nicht näher berechnen wollen, die sich aber in eindeutiger Weise aus der Zahl N herleiten läßt, ebenso wie N eindeutig aus Q berechnet werden kann.

Die Determinante (75) soll für in gewissen Grenzen beliebige Werte von ω^2 verschwinden. Dies ist nur dann möglich, wenn in der Reihenentwicklung (77) jeder Koeffizient für sich verschwindet. Wir bilden daher zunächst $(D)_{\omega=0}$ und suchen die Nullstellen dieser Funktion. Aus (75) folgt sofort, daß alle Elemente, mit Ausnahme der in der Hauptdiagonale, verschwinden, wenn wir ω gleich Null setzen. Man kann diese Determinante dann gleich in Form eines Produktes schreiben:

$$(78) \qquad (D)_{\omega=0} = \prod_{(\nu \leqq \tau)=0}^{N} \Omega_{2\tau, 2\tau}^{2\nu, 2\nu} \cdot \prod_{\tau=0}^{N} [2\tau(2\tau+1) + \varepsilon_0]^{\tau+1}.$$

Aus dieser ersieht man dann sofort, daß der von ω^2 freie Koeffizient in (76) den Wert

$$(78a) \qquad \varepsilon_0 = -2\tau(2\tau+1) \qquad \tau = 0, 1, 2, 3 \ldots N$$

hat. Auch sieht man, daß diese Nullstelle $(\tau+1)$-fach ist. Es gibt also $\tau+1$ linear unabhängige Lösungen von (71), und damit mindestens $\tau+1$ linear unabhängige Integrale der Differentialgleichung (13) vom Typus $R_{2\tau}(\vartheta, \varphi)$, wofern der Koeffizient ε_0 von (76) gemäß (78a) gewählt wird.

Das jetzt erhaltene Ergebnis setzt uns in den Stand, nähere Festsetzungen zu treffen über die Indizes, die wir den Funktionen $R(\vartheta, \varphi)$, $S(\vartheta, \varphi)$, $T(\vartheta, \varphi)$, $U(\vartheta, \varphi)$ geben wollen. Bisher haben wir nur zwischen geraden und ungeraden Indizes unterschieden, ohne nähere Eigenschaften unserer Funktionen angeben zu können, mit deren Hilfe eine Klassifikation möglich wäre. Jetzt aber können wir zeigen, daß die unserer Funktionen $R(\vartheta, \varphi)$, die dem Werte $\varepsilon_0 = -2\tau(2\tau+1)$ entsprechen, für verschwindendes ω in Kugelflächenfunktionen vom Grade 2τ übergehen. Man sieht dies sofort, wenn man in der Differentialgleichung (13) $\omega = 0$ setzt. Auch von E' bleibt dann nur das von ω^2 freie Glied übrig, das, wie wir hier zeigen konnten,

gerade den Wert hat, der nötig ist, damit die Integrale von (13) Kugelflächenfunktionen vom Grade 2τ werden. Wir setzen nun fest, daß unsere Funktionen R, S, T, U dann den Index m haben sollen, wenn sie sich für $\omega = 0$ auf Kugelflächenfunktionen vom Grade m reduzieren. Die Mehrdeutigkeit dieser Festsetzung werden wir durch Einführung eines zweiten Index erst etwas später beseitigen.

Wir setzen jetzt den für ε_0 gefundenen Wert in die Determinante D [Gleichung (75)] ein. Dies hat zur Folge, daß in den Hauptdiagonalgliedern, die den unteren Index 2τ haben, sich die konstanten, d. h. von ω^2 freien Glieder wegheben. Es gibt somit $\tau + 1$ Zeilen bzw. Kolonnen in der Determinante, in denen jedes Glied mindestens mit ω^2 multipliziert ist. Daher können wir sicher die Potenz $\omega^{2\tau+2}$ vor die Determinante ziehen. Weil aber die Determinante D, wenn ε_0 nach (78a) bestimmt ist, eine Potenzreihe nach ω^2 gestattet, deren konstantes Glied Null ist, so ist zu schließen, daß wenn $\varepsilon = -2\tau(2\tau+1)$ ist, alle $\left(\frac{\partial^\varrho D}{\partial(\omega^2)^\varrho}\right)_{\omega=0}$, wofern ϱ kleiner als $\tau + 1$ ist, verschwinden müssen. Von Null verschieden ist erst die Ableitung $\left(\frac{\partial^{\tau+1} D}{d(\omega)^{2\tau+1}}\right)_{\omega=0}$. Diese betrachten wir zunächst.

Unter $D^{j_1, j_2, j_3 \dots j_k}_{m_1, m_2, m_3 \dots m_k}$ wollen wir die Determinante verstehen, die aus D hervorgeht, wenn wir in D die Zeilen bzw. Kolonnen mit den Indexduos $\begin{matrix} j_1, & j_2, & j_3 \dots j_k \\ m_1, & m_2, & m_3 \dots m_k \end{matrix}$ (unter denen auch mehrere oder alle gleich sein können) nach ω^2 differentiieren. Mit dieser Bezeichnung läßt sich dann der $\tau + 1$-te Differentialquotient von D nach ω^2 durch die Summe $\sum D^{j_1, j_2 \dots j_{\tau+1}}_{m_1, m_2 \dots m_{\tau+1}}$ ausdrücken, wo über alle möglichen Indexduokombinationen zu summieren ist. Unter allen diesen Summanden ist aber im wesentlichen nur ein einziger, der für $\omega = 0$ nicht verschwindet. Dies sieht man so ein:

Wenn eine oder auch mehrere derjenigen Kolonnen, die den unteren Index 2τ haben, nicht ein einziges Mal differentiiert ist, so enthält sie, wofern ε_0 nach (78a) bestimmt wurde, nur Elemente, die mindestens mit ω^2 multipliziert sind. Setzen wir aber ω gleich Null, so enthalten alle diese

Determinanten mindestens eine Kolonne, in der alle Glieder Null sind. Diese Determinanten verschwinden also mit ω. Alle anderen Determinanten, bei denen alle Kolonnen mit dem unteren Index 2τ nach ω^2 differentiiert sind, sind aber untereinander gleich. Setzen wir $\omega = 0$, so haben diese Determinanten folgendes Aussehen: Die Elemente der Hauptdiagonale, die den unteren Index 2τ nicht haben, sind von ω frei, und eindeutig bestimmt, die anderen Elemente, deren beide unteren Indizes nicht 2τ sind, sind Null. Die Hauptdiagonalelemente mit den unteren Indizes 2τ sind die Größen $a^{2\nu,2\nu}_{2\tau,2\tau} + \varepsilon_1 \Omega^{2\nu,2\nu}_{2\tau,2\tau}$. Die anderen Elemente, deren beide untere Indizes 2τ sind, sind die Größen $a^{2\nu,2j}_{2\tau,2\tau}$. Alle die Summanden, die für $\omega = 0$ von Null verschieden zu dem Werte von $\left(\frac{d^{\tau+1}D}{d(\omega^2)^{\tau+1}}\right)_{\omega=0}$ beitragen, haben also die Form:

$$\Delta = \text{const.} \begin{vmatrix} 1\,0\,0\,0\,0\,0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0\,1\,0\,0\,0\,0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0\,0\,1\,0\,0\,0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & & & & \\ 0\,0\,0\,0\,0\,1 & 0 & 0 & 0\,0\,0 & \\ 0\,0\,0\,0\,0\,0 & a^{0\,0}_{2\tau,2\tau} + \varepsilon_1 \Omega^{0\,0}_{2\tau,2\tau} & a^{0\,2}_{2\tau,2\tau} & a^{0\,4}_{2\tau,2\tau} \cdots & a^{0\,2\tau}_{2\tau,2\tau} \\ 0\,0\,0\,0\,0\,0 & a^{2\,0}_{2\tau,2\tau} & a^{2\,2}_{2\tau,2\tau} + \varepsilon_1 \Omega^{2\,2}_{2\tau,2\tau} & a^{0\,4}_{2\tau,2\tau} \cdots & a^{2\,2\tau}_{2\tau,2\tau} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0\,0\,0\,0\,0\,0 & a^{2\tau\,0}_{2\tau,2\tau} & a^{2\tau\,2}_{2\tau,2\tau} \cdots & \cdots & a^{2\tau,2\tau}_{2\tau,2\tau} + \varepsilon_1 \Omega^{2\tau,2\tau}_{2\tau,2\tau} \\ 0\,0\,0\,0\,0\,0 & 0 & 0 \cdots & \cdots & 0 \end{vmatrix}$$

Diese Determinante entwickeln wir nach dem Laplaceschen Entwicklungssatz, und zwar nach den Determinanten, die aus den Zeilen mit dem unteren Index 2τ gebildet werden können. Man sieht sofort, daß aus den betrachteten Zeilen dieser Determinante nur eine Determinante gebildet werden kann, die von Null verschieden ist. Diese besteht gerade aus den Elementen, deren beide untere Indizes gleich sind. Damit reduziert sich also die Bedingung, daß $\left(\frac{d^{\tau+1}D}{d(\omega^2)^{\tau+1}}\right)_{\omega=0}$ verschwinden sollen, auf die, daß die Gleichung

$$(79) \quad \begin{vmatrix} a^{0\,0}_{2\tau,2\tau} + \Omega^{0\,0}_{2\tau,2\tau} \cdot \varepsilon_1 ; & a^{0\,2}_{2\tau,2\tau} ; & \cdots \\ \vdots & & \\ a^{2\tau\,0}_{2\tau,2\tau} ; & \cdots & a^{2\tau,2\tau}_{2\tau,7\tau} + \Omega^{2\tau,2\tau}_{2\tau,2\tau} \cdot \varepsilon_1 \end{vmatrix} = 0$$

gelten soll. Dies ist eine Säkulargleichung vom Grade $\tau + 1$ zur Berechnung von ε_1.

Wir zeigen jetzt, daß die Wurzeln der Gleichung (79) alle voneinander verschieden sind. Daß die Wurzeln alle reell sind, folgt einfach aus der Tatsache, daß die Determinante (79) symmetrisch ist; außerdem hatten wir schon nachweisen können, daß die Größe E' als Wurzel der Gleichung (75) reell sein muß.

Wir bemerken, daß die Elemente $a^{2\nu,2j}_{2\tau,2\tau}$, aus denen sich die Determinante (79) aufbaut, nur dann von Null verschieden sein können, wenn die Differenz der oberen Indizes gleich Null oder 2 ist. Diese Behauptung folgt sofort aus den Gleichungen (60), (60a), (60b) und (63). Zur Abkürzung wollen wir die Glieder der Diagonalreihe von (79), $a^{2\nu,2\nu}_{2\tau,2\tau}$, mit ϑ_ν, die Größen $a^{2\nu+2,2\nu}_{2\tau,\ 2\tau} = a^{2\nu,2\nu+2}_{2\tau,2\tau}$ mit c_ν und $\Omega^{2\nu,2\nu}_{2\tau,2\tau}$ mit p_ν bezeichnen. Dann läßt sich (79) in folgender Form schreiben:

$$
(79a)\qquad
\begin{vmatrix}
\vartheta_0+p_0\cdot\varepsilon_1; & c_0; & 0; & 0; \ldots & 0; & 0; & 0\\
c_0; & \vartheta_1+p_1\cdot\varepsilon_1; & c_1; & 0; \ldots & 0; & 0; & 0\\
0; & c_1; & \vartheta_2+p_2\cdot\varepsilon_1; & c_2; \ldots & 0; & 0; & 0\\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\
0; & 0; & 0; & 0; \ldots & c_{\tau-2}; & \vartheta_{\tau-1}+p_{\tau-1}\cdot\varepsilon_1; & c_{\tau+1}\\
0; & 0; & 0; & 0; \ldots & 0; & c_{\tau+1}; & \vartheta_\tau+p_\tau\varepsilon_1
\end{vmatrix} = 0
$$

Diejenige Determinante, die aus dieser $(\tau+1)$-reihigen durch Streichung der m letzten Zeilen und m letzten Kolonnen entsteht, wollen wir mit $W_{\tau-m+1}$ bezeichnen. Man erkennt dann leicht, daß, wenn W_s nach seiner letzten Zeile oder Kolonne entwickelt wird, sich folgende Rekursionsformel ergibt:

$$
(80)\qquad W_s = (\vartheta_{s-1} + p_{s-1}\cdot\varepsilon_1)\,W_{s-1} - (c_{s-2})^2\cdot W_{s-2};
$$
$$
s = 1,\ 2,\ 3 \ldots \tau + 1.
$$

Wir setzen fest, W_0 sei 1, W_{-1} sei Null.

Die Funktionen W_s sind in bezug auf ε_1 rational und ganz vom Grade s. Wir betrachten jetzt die Nullstellen dieser Funktionen und leiten aus der Darstellung (80) drei einfache Eigenschaften dieser Funktionenfolge her: Erstens kann W_s und W_{s-1} keine Nullstelle gemeinsam haben. Denn gäbe es einen Wert von ε_1, für den sowohl W_s als auch W_{s-1} verschwinden würde, so müßte auch an dieser Stelle W_{s-2},

damit dann $W_{s-3}, W_{s-4} \ldots W_0$ verschwinden; dies aber verstößt gegen die Voraussetzung $W_0 = 1$. Zweitens, da $(c_{s-2})^2$ eine stets positive Größe ist, haben W_s und W_{s-2} verschiedenes Vorzeichen, wenn W_{s-1} verschwindet. Drittens folgt daraus, daß die Funktionen W_s ganz und rational vom Grade s in ε_1 sind: Für sehr große negative Werte von ε_1 nehmen die Funktionen W_s positive oder negative Werte an, je nachdem s gerade oder ungerade ist. Für sehr große positive Werte von ε_1 sind alle Funktionen W_s positiv.

Wir wollen annehmen, W_{s-2} habe Nullstellen, die alle voneinander verschieden sind; sie seien, der Größe nach geordnet, mit $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < < \alpha_{s-2}$ bezeichnet. Auch W_{s-1} habe nur voneinander verschiedene Nullstellen, für die gelten soll: $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < < \beta_{s-1}$. Schließlich sei angenommen, daß zwischen je zwei Nullstellen von W_{s-1} eine, und nur eine Nullstelle von W_{s-2} liege. Es sollen also die Ungleichungen

$$\beta_1 < \alpha_1 < \beta_2 < \alpha_2 < \beta_3 < \alpha_3 < < \beta_{s-2} < \alpha_{s-2} < \beta_{s-1}$$

erfüllt sein. Unter diesen Voraussetzungen hat dann auch W_s nur voneinander verschiedene Nullstellen, und zwischen je zwei Nullstellen von W_s liegt nur eine Nullstelle von W_{s-1}. Die Richtigkeit dieses Satzes ist so einzusehen: Für negative sehr große Werte von ε_1 haben W_s und W_{s-2} gleiches Vorzeichen. Für $\varepsilon_1 = \beta_1$, also an der ersten Nullstelle von W_{s-1}, sollen W_s und W_{s-2} verschiedene Vorzeichen haben, was nur möglich ist, wenn W_s eine Nullstelle hat, die kleiner ist als die kleinste Nullstelle von W_{s-1}. Zwischen der ersten und der zweiten Nullstelle von W_{s-1} geht W_{s-2} voraussetzungsgemäß durch Null, wechselt also sein Zeichen; daher muß auch W_s in diesem Intervall sein Zeichen einmal wechseln usw. Auf diese Weise sieht man sofort die Richtigkeit der eben aufgestellten Behauptung.

Jetzt beachten wir nur noch, daß die Voraussetzungen des Satzes für $s = 3$ erfüllt sind. Denn W_1 ist eine lineare Funktion, die für große negative Werte von ε_1 negativ ist, für große positive Werte jedoch positiv. An der Nullstelle von W_1 muß W_2 negativ sein, weil $W_0 = 1$ positiv ist. Da ferner für sehr große negative wie positive Werte von ε_1 die Funktion W_2 positiv wird, muß es für W_2 zwei Nullstellen geben,

zwischen denen die eine Nullstelle von W_1 liegt. Aus diesem Ergebnis folgt zunächst, daß auch W_3 nur verschiedene Nullstellen hat, und daß die Nullstellen von W_2 zwischen denen von W_3 liegen: So schließt man weiter und findet schließlich, daß die Nullstellen von $W_{\tau+1}$, d. h. der Säkulargleichung (79) alle verschieden sind.

Die Wurzeln der Gleichung (79) können wir der Größe nach ordnen und bezeichnen die an m-ter Stelle stehende Wurzel mit $\varepsilon_1^{m-1}(\tau)$. Durch diese Festsetzung sind wir in der Lage, die früher unterlassene nähere Klassifizierung unserer Funktionen $R(\vartheta, \varphi)$, $S(\vartheta, \varphi)$, $T(\vartheta, \varphi)$, $U(\vartheta, \varphi)$ durchzuführen. Wir hatten bisher nur festgesetzt, unsere Funktionen sollen als Index den haben, der den Grad der Kugelfunktion angibt, auf die sie sich für $\omega = 0$ reduzieren. Die Unbestimmtheit, die in der Existenz einer gewissen Anzahl linear unabhängiger Kugelfunktionen von gleichem Grade liegt, wußten wir zunächst nicht zu beheben. Jetzt setzen wir fest, daß die Integrale von (13) einen zweiten Index erhalten, der durch ein Komma getrennt, neben den ersten gesetzt wird. Dieser Index soll übereinstimmen mit dem Index, den wir der Größe $\varepsilon_1^{m-1}(\tau)$, zu der das betreffende Integral gehört, geben. Mit anderen Worten: Wir suchen unter den $\tau + 1$-Wurzeln der Gleich. (79) eine aus, z. B. $\varepsilon_1^{m-1}(\tau)$, nehmen ferner an, wir hätten das Integral, das unter Benutzung der Größe

$$E' = -2\tau(2\tau + 1) + \omega^2 \cdot \varepsilon_1^{m-1}(\tau) + \omega^4 \cdot \varepsilon_2 + \dots$$

der Differentialgleichung (13) genügt; dann haben wir dem vorliegenden Integral als ersten Index die Zahl (2τ), als zweiten Index die Zahl $m - 1$ zu erteilen; das Integral hat also die Bezeichnung $R_{2\tau, m-1}(\vartheta, \varphi)$. Allerdings wissen wir noch nicht, ob zu einem bestimmten Wert von τ und zu einer bestimmten Wurzel $\varepsilon_1^{m-1}(\tau)$ wirklich nur je ein Wert der noch nicht bestimmten Größen ε_2, ε_3, ε_4 ... usf. gehört. Erst wenn wir zeigen können, daß dies der Fall ist, ist die von uns vorgenommene Indexbezifferung eindeutig.

Um den Beweis, dessen Notwendigkeit wir eben angedeutet haben, möglichst übersichtlich durchführen zu können, wollen wir eine neue Determinante einführen. Wir erhalten sie aus der Determinante (75), indem wir dort alle Zeilen und Kolonnen

streichen, deren unterer Index kleiner oder gleich $2\tau - 4$ ist, ebenso alle Zeilen und Kolonnen, deren unterer Index größer oder gleich $2\tau + 4$ ist. (Es sei noch einmal darauf verwiesen, daß in der Determinante eine Zeile oder Kolonne erst durch Angabe zweier Indizes bestimmt ist.) In der hierdurch entstehenden Determinante differentiieren wir noch die Kolonnen, deren unterer Index 2τ ist, nach ω^2. Die so erhaltene $(3\tau + 3)$-reihige Determinante bezeichen wir mit Δ und nennen sie die reduzierte Determinante.

Wir hatten bisher gezeigt, daß aus der Bedingung $D = 0$ die Gleichungen

$$(D)_{\omega=0} = 0; \quad \left(\frac{d^\varrho D}{d(\omega^2)^\varrho}\right)_{\omega=0} = 0$$

folgten, von denen die Gleichungen $\left(\frac{d^\varrho D}{d(\omega^2)^\varrho}\right)_{\omega=0} = 0; \ \varrho \leqq \tau$ dann von selbst erfüllt waren, wenn wir $\varepsilon_0 = -2\tau(2\tau + 1)$ setzten. Die Gleichung $\left(\frac{d^{\tau+1} D}{d(\omega^2)^{\tau+1}}\right)_{\omega=0} = 0$ führte auf die Säkulargleichung (79) und lieferte uns die Bestimmung von ε_1. Wir wollen jetzt untersuchen, was aus der Bedingung

$$\left(\frac{d^{\tau+2} D}{d(\omega^2)^{\tau+2}}\right)_{\omega=0} = 0$$

gefolgert werden kann.

Die Gleichung $\left(\frac{d^{\tau+2} D}{d(\omega^2)^{\tau+2}}\right)_{\omega=0} = 0$ läßt sich mit Hilfe des von uns früher eingeführten Symbols $D^{j_1; j_2; \ldots j_k}_{n_1; n_2; \ldots n_k}$ schreiben als Summe solcher Determinanten:

$$\left(\sum D^{j_1; j_2; j_3 \ldots j_{\tau+2}}_{n_1; n_2; n_3 \ldots n_{\tau+2}}\right)_{\omega=0} = 0,$$

wo über alle möglichen Indexduokombinationen zu summieren ist. Vorweg betrachten wir alle diejenigen Determinanten der Summe, in denen mindestens eine Kolonne mit dem unteren Index 2τ nicht differentiiert ist. Man sieht sofort, daß, wenn ε_0 nach (78a) bestimmt ist, diese Determinanten mit ω verschwinden. Unter den übrig bleibenden wollen wir zwei Fälle unterscheiden: Außer den Kolonnen mit dem unteren Index 2τ ist noch eine Kolonne differentiiert, deren unterer Index kleiner

oder gleich $2\tau - 4$ oder größer oder gleich $2\tau + 4$ ist. Wir wollen diesen Fall charakterisieren, indem wir sagen, die Differentiation sei außerhalb des reduzierten Schemas vorgenommen. Der zweite Fall ist dann der, in dem die Differentiation innerhalb des reduzierten Schemas vorgenommen ist. Jetzt beachte man, daß die Elemente $a_{2n,\,2m}^{2\nu,\,2j}$ der Determinante nur dann von Null verschieden sind, wenn die Differenz ihrer unteren Indizes Null oder zwei ist. (Genau das gleiche Gesetz gilt auch für die oberen Indizes.) Wenn nun eine Kolonne außerhalb des reduzierten Schemas differentiiert ist, so sind die Elemente, die diese Kolonne mit den Zeilen vom unteren Index 2τ gemeinsam hat, sicher Null. Wenn wir nun $\omega = 0$ setzen, so sind die einzigen Elemente der Zeilen mit dem Index 2τ, die von Null verschieden sind, gerade die Elemente der Säkulargleichung (79). Man kann dann die Determinante nach Laplace entwickeln und findet als Ergebnis das Produkt zweier Determinanten, von denen die eine die Säkulardeterminante (79) ist. Die Größe ε_1 war aber als Wurzel dieser Gleichung bestimmt, so daß also alle Determinanten, die zum ersten Fall gehören, verschwinden müssen.

Alle anderen Determinanten aber, die zum zweiten Fall gehören, haben die Eigenschaft gemeinsam, daß alle Elemente außerhalb des reduzierten Schemas Null werden, mit Ausnahme der Diagonalelemente, die bestimmte, hier nicht näher interessierende Werte annehmen. Man kann daher die Determinanten sehr leicht entwickeln und findet außer einem konstanten Faktor, der das Produkt aller nicht zum reduzierten Schema gehörenden Diagonalkonstanten ist, den ersten Differentialquotienten nach ω^2 der reduzierten Determinante Δ für $\omega = 0$:

$$\left(\frac{d\,\Delta}{d\,(\omega^2)}\right)_{\omega=0} = 0\,. \tag{81}$$

Die Gleichung (81) zerfällt in eine Summe von Determinanten, von denen jede aus Δ durch Differentiation einer Zeile entsteht. Wir unterscheiden wieder zwei Fälle. 1. Fall: Die Differentiation ist an einer der Kolonnen ausgeführt, die Elemente der Säkulargleichung enthält. Die Elemente dieser Kolonnen sind konstant, mit Ausnahme der Diagonalglieder, die noch von ω^2 abhängen. Die Differentiation macht also

alle Elemente zu Null, mit Ausnahme der Diagonalglieder. Wenn man $\omega = 0$ gesetzt hat, ist hier allein die Größe ε_3 vorhanden. Damit ist gezeigt, daß es $\tau + 1$ Summanden gibt, die die Größe ε_2 einmal als Faktor enthalten. Die Differentiation an Kolonnen, die keine Glieder der Säkulardeterminante enthalten, und dies ist der 2. Fall, ergeben Determinanten, in denen, wenn wir $\omega = 0$ setzen, die Größen ε_2; ε_3; $\varepsilon_4 \ldots$ überhaupt nicht vorkommen. Wir haben somit zur Bestimmung von ε_2 eine lineare inhomogene Gleichung, deren Koeffizienten, wie man leicht sieht, eindeutige Funktionen von τ und $\varepsilon_1^{n-1}(\tau)$ sind. Daher existiert zu jedem Wertepaar τ; $\varepsilon_1^{n-1}(\tau)$ ein und nur ein Wert von ε_2.

Wir betrachten jetzt die Gleichung

$$\left(\frac{d^{\tau+3} D}{d(\omega^2)^{\tau+3}}\right)_{\omega=0} = 0.$$

Diese werden wir wieder mit Hilfe des früher eingeführten Symbols als eine Summe von Determinanten schreiben:

$$\left(\sum D^{\substack{j_1; j_2; j_3 \ldots j_{\tau+3} \\ n_1; n_2; n_3 \ldots n_{\tau+3}}}\right)_{\omega=0} = 0.$$

Man sieht wie vorher ein, daß die Determinanten, in denen eine Kolonne mit dem unteren Index 2τ nicht differentiiert ist, für $\omega = 0$ verschwinden muß. Unter den übrig bleibenden werden drei Fälle zu unterscheiden sein:

1. Fall: Zwei Kolonnen außerhalb des reduzierten Schemas sind differentiiert, wobei auch der Fall, daß eine Kolonne außerhalb des reduzierten Schemas zweimal differentiiert ist, hierher gehört.

2. Fall: Eine Kolonne außerhalb, eine Kolonne innerhalb des reduzierten Schemas ist differentiiert.

3. Fall: Zwei Kolonnen (oder eine Kolonne zweimal) innerhalb des reduzierten Schemas sind differentiiert (wobei die einmalige Differentiation jeder Kolonne mit dem unteren Index 2τ in dieser Zählung als selbstverständlich nicht mitgerechnet ist).

Die Determinanten, die zum ersten Fall gehören, sind für $\omega = 0$ selbst Null. Beweis wie im ersten Fall der eben erledigten Untersuchung.

Unter den zum Falle 2 gehörigen Determinanten betrachten wir alle die, bei denen die gleiche Kolonne außerhalb

des reduzierten Schemas differentiiert ist. Wenn wir dann für $\omega = 0$ Null setzen, gibt es in allen Kolonnen außerhalb des reduzierten Schemas nur die Diagonalelemente, die von Null verschieden sind, mit Ausnahme der Elemente der differentiierten Kolonne. Jedoch enthält dann diejenige Zeile, die dasselbe Indexduo wie die differentiierte Kolonne hat, außer dem Diagonalelement nur Nullen, wie auch alle übrigen Zeilen außerhalb des reduzierten Schemas mit Ausnahme der Diagonalelemente nur Nullen enthalten. Daher können wir immer nach den Zeilen entwickeln und erhalten, abgesehen von einer Konstanten, die das Produkt aller außerhalb des reduzierten Schemas befindlichen Diagonalkonstanten ist, eine Determinante, die aus der reduzierten Determinante Δ dadurch entsteht, daß man in ihr eine Kolonne nach ω^2 differentiiert und dann $\omega = 0$ setzt. Alle Determinanten vom Falle 2, die die Differentiation außerhalb des reduzierten Schemas an der gleichen Kolonne aufweisen, haben, wie man leicht sieht, den gleichen konstanten Faktor vor der Determinante, die aus Δ durch Differentiation einer Zeile nach ω^2 entsteht. Diesen Faktor kann man daher vor die Klammer ziehen und hat in der Klammer die Summe aller verschiedenen Determinanten, die aus Δ durch Differentiation einer Kolonne nach ω^2 entstehen, wenn man $\omega = 0$ setzt. Dies ist aber nichts anderes als $\left(\frac{d\Delta}{d(\omega^2)}\right)_{\omega=0}$. ε_3 ist aber so bestimmt, daß diese Größe verschwindet; damit ist erwiesen, daß auch die zum Falle 2 gehörigen Determinanten verschwinden.

Es bleiben somit nur noch die Determinanten vom Falle 3. Man zeigt leicht wie früher, daß nach Entwicklung nach den Zeilen oder Kolonnen, die außerhalb des reduzierten Schemas liegen, als Faktor nur übrig bleibt der zweite Differentialquotient nach ω^2 der reduzierten Determinante Δ. Dann zeigt man noch genau wie vorher, daß die Gleichung

$$\left(\frac{d^2\Delta}{d(\omega^2)^2}\right)_{\omega=0} = 0$$

eine lineare inhomogene Gleichung zur Bestimmung von ε_3 ist, aus der dann wie früher folgt, daß zu jedem Wertepaar τ, $\varepsilon_1^{n-1}(\tau)$ nur ein Wert von ε_3 gehört. In ganz der gleichen Weise zeigt man dann auch, daß sich ε_ν; $(\nu > 1)$ aus der Gleichung

$$\left(\frac{d^{\nu-1}\Delta}{d(\omega^2)^{\nu-1}}\right)_{\omega=0} = 0 \tag{82}$$

berechnen läßt, wenn ε_0; ε_1; $\varepsilon_2 \cdots \varepsilon_{\nu-1}$ bereits bekannt sind, ferner auch, daß diese Gleichung linear und inhomogen ist mit Koeffizienten, die eindeutige Funktionen des Zahlenpaares τ, $\varepsilon_1^{m}(\tau)$ sind, so daß man in voller Allgemeinheit sagen kann: Zu einem einzigen Wert von τ gehören $\tau+1$ und nur $\tau+1$ Werte der Größe E'. Jede der Wurzeln der Determinante (75) ist einwertig; daher gehört zu jeder Wurzel E' nur ein bis auf einen konstanten Faktor bestimmtes Integral. Den zunächst willkürlichen Faktor bestimmt man durch die Forderung, daß der Gleichung

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}(R_{n,\nu})^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1$$

genügt werden soll.

Die im vorhergehenden ausgesprochenen Sätze über die Nullstellen der Determinante (75) sind von der ursprünglich eingeführten Größe N, die wir brauchten, um einem Konvergenzbeweis aus dem Wege zu gehen, vollkommen unabhängig; höchstens ist der Forderung zu genügen, daß die Größe N größer ist als die Zahl τ, eine Bedingung, der immer genügt werden kann. Hieraus ist, wie schon vorher angedeutet, zu schließen, daß die Ergebnisse, die wir für die Wurzeln der Determinante (75) abgeleitet haben, exakt gültig sind.

Wir wollen jetzt als Beispiel denjenigen Wert von E' berechnen, der zu dem mit $R_0(\vartheta, \varphi)$ bezeichneten Integral gehört. Wir können in diesem Falle den zweiten Index weglassen, weil es nur eine einzige Kugelfunktion der Ordnung Null gibt. Wir haben daher in (78a) für τ Null einzusetzen und finden $\varepsilon_0 = 0$. Die Säkulargleichung (79) reduziert sich in unserem Falle auf

$$\frac{4\pi}{3}(1+k^2) + 4\pi\varepsilon_1 = 0,$$

woraus dann für ε_1 sich folgender Wert ergibt:

$$\varepsilon_1 = -\frac{1+k^2}{3}. \tag{83}$$

Wir schreiten jetzt zur Aufstellung der reduzierten Determinante, die in diesem Falle dreireihig ist und folgende Form hat:

$$\begin{vmatrix} 4\pi(\omega^2\varepsilon_2+\omega^4\varepsilon_3+\ldots); & \omega^2\frac{4\pi}{15}(2-k^2); & \omega^2\frac{8\pi}{5}k^2 \\ \frac{4\pi}{15}(2-k^2); & \frac{4\pi}{3}(6+E')+\omega^2\frac{4\pi}{21}\left(\frac{11}{5}+k^2\right); & -\omega^2\cdot\frac{16\pi}{35}\cdot k^2 \\ \frac{8\pi}{5}\cdot k^2; & -\omega^2\frac{16\pi}{35}k^2; & 16\pi(6+E')+\omega^2\frac{144\pi}{105}(1+k^2) \end{vmatrix}$$

Aus ihr finden wir nach Abspaltung aller unwesentlichen konstanten Faktoren die Determinante:

$$\begin{vmatrix} \omega^2\varepsilon_2+\omega^4\varepsilon_3+\ldots; & \frac{\omega^2(2-k^2)}{15}; & \frac{2\omega^2k^2}{5} \\ \frac{2-k^2}{15}; & \left(2+\frac{E'}{3}\right)+\frac{\omega^2}{21}\left(\frac{11}{5}+k^2\right); & -\frac{4\omega^2k^2}{35} \\ \frac{k^2}{5}; & -\frac{2k^2\omega^2}{35}; & 6+E'+\frac{\omega^2}{105}(1+k^2) \end{vmatrix}$$

Aus dieser findet man dann durch Differentiation die Größen ε_2; ε_3; ε_4; ... Wir haben die Rechnung für ε_2 und ε_3 durchgeführt und finden:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{450}(4k'^2+13k^4);$$

$$\varepsilon_3 = -\frac{1}{70\,875}(100+108k^2-317k^4-42k^6).$$

Es folgt somit als Wert von E', der zum Integral $R_0(\vartheta,\varphi)$ gehört:

$$(84)\quad \begin{cases} E_0' = -\frac{1+k^2}{3}\omega^2+\frac{4k'^2+13k^4}{450}\omega^4 \\ \qquad -\frac{100+108k^2-317k^4-42k^6}{70\,875}\omega^6+\ldots \end{cases}$$

Diesen Wert von E' hätte man jetzt in die Gleichungen (71) einzuführen und dann dieses System aufzulösen. Dabei würde man bequemlichkeitshalber dieses System inhomogen machen, indem man willkürlich A_0^0 gleich 1 setzt. Dadurch verstößt man zwar gegen die Bedingung (67), die jedoch hinterher leicht durch Hinzufügung eines geeigneten Faktors wieder erfüllt werden kann. Die approximative Auflösung des Gleichungssystems (71) bietet theoretisch nicht die geringsten Schwierigkeiten, doch dürfte die numerische Auswertung zwar nicht unmöglich, aber doch recht kompliziert sein. Daher wollen wir hier darauf verzichten.

Aus der Tatsache, daß die Funktionen $R(\vartheta,\varphi)$; $S(\vartheta,\varphi)$; $T(\vartheta,\varphi)$; $U(\vartheta,\varphi)$ die Lösenden eines bestimmten Randwertproblems sind oder auch daraus, daß die Integrale von 13 Lösungen gewisser homogener Integralgleichungen sind, folgen sofort die Orthogonalitätseigenschaften:

$$(85)\quad \left\{\begin{array}{l} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\cdot R_{m,j}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi \\ \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\cdot S_{m,j}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi \\ \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} T_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\cdot T_{m,j}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi \\ \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} U_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\cdot U_{m,j}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 0 \text{ wenn } n \neq m \\ \quad \text{oder } \nu \neq j \\ \\ \\ \\ 1 \text{ wenn } n = m \\ \quad \text{und } \nu = j \end{array}\right.$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{n,\nu}\,S_{m,j}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{n,\nu}\,T_{m,j}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = 0$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{n,\nu}\,U_{m,j}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} S_{n,\nu}\,T_{m,j}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = 0$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} S_{n,\nu}\,U_{m,j}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} T_{\nu,\nu}\,U_{m,j}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = 0.$$

Aus diesen erkennt man, daß die hier gefundenen Funktionen sich in gleicher Weise zur Vornahme von Reihenentwicklungen eignen, wie z. B. die Kugelflächenfunktionen. Hierauf werden wir in einem der folgenden Paragraphen noch zurückkommen.

§ 11. Die Integrale der Differentialgleichung (11)

Wir zeigen jetzt, daß die Integration der Differentialgleichung (13) und die der Differentialgleichung (11) äquivalente Probleme sind, insofern als die Kenntnis der Integrale von (13) die der Integrale von (11) nach sich zieht und umgekehrt. Diese Behauptung folgt aus der Tatsache, daß es zu einem bestimmten Wert von E' bzw. von $E = E' - \omega^2 k'^2$ nur

einen Wert von H in der Differentialgleichung von (11) geben kann, zu dem ein einziges Integral mit periodischen Eigenschaften gehört. Wäre dem nicht so, gäbe es also zu einer bestimmten Wurzel der Determinante 75 mehrere Werte von H, zu denen mindestens je ein Integral mit periodischen Eigenschaften gehört (oder auch nur ein Wert von H mit zwei linear unabhängigen Integralen der gleichen Eigenschaft) — diese seien mit f_1; $f_2 \dots f_m$ bezeichnet —, so sind, wie wir früher zeigten, die Produkte $f_1(\beta) \cdot f_1(\gamma)$; $f_2(\beta) \cdot f_2(\gamma); \dots f_m(\beta) \cdot f_m(\gamma)$ Integrale von (12) oder, mit Hilfe von Gleichung (8) auf ϑ und φ umgerechnet, Integrale von (13), die sicher linear unabhängig, zu dem gleichen Wert von E' gehören. Im vorigen Paragraphen zeigten wir aber, daß es zu jeder Wurzel von (75) nur ein Integral mit Kugelfunktionseigenschaften gibt. Damit ist der eben behauptete Satz bereits bewiesen. Wir gelangen also zu einem Integral der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f}{d\gamma^2} - (\omega^2 d n^4 \gamma + E d n^2 \gamma + H) f = 0,$$

wenn wir in einem Integral von (13) ϑ und φ gemäß Gleichung (8) durch β und γ ersetzen und dann für β einen konstanten Wert β_0 substituieren. Nehmen wir z. B. das Integral

$$R_{2n,\nu}(\vartheta, \varphi) = \sum_{\sigma=0}^{\infty} \left(\sum_{j=0}^{\sigma} A_{2\sigma}^{2j} P_{2\sigma}^{2j}(\cos\vartheta) \cos 2j\varphi \right).$$

Hier setzen wir $\beta = 0$, was dem Wert $\varphi = 0$ entspricht; so kommen wir zu einem Integral der fraglichen Differentialgleichung, das folgendes Aussehen hat:

$$f(\gamma) = \sum_{\sigma=0}^{\infty} \left(\sum_{j=0}^{\sigma} A_{2\sigma}^{2j} P_{2\sigma}^{2j}\left(\frac{1}{k} d n \gamma\right) \right).$$

Doch ist die Reihenentwicklung nach Zugeordneten der Kugelfunktionen mit variablen unteren und oberen Indizes nicht eindeutig, so daß diese Reihen nur geringen Wert haben.

Zu brauchbaren Entwicklungen aber kommen wir, wenn wir denselben Vorgang an einer der früher eingeführten Integralgleichungen vollziehen, indem wir jetzt, da die Berechnung der gesuchten Funktionen bereits durchgeführt ist, die Integral-

gleichung als Integraldarstellung für unsere Funktionen betrachten. Wir wollen z. B. den Kern (20) zugrunde legen. Indem wir dort $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta\cos\varphi$ nach (8) umrechnen und dann $\beta = K$ setzen, erhalten wir die Gleichung:

$$(86)\quad f(\gamma) = \lambda_{2n,\nu} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\omega dn\gamma\cos\vartheta_0} R_{2n,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 .$$

Hier haben wir an die Stelle des Wertes λ die Größe $\lambda_{2n,\nu}$ geschrieben, um anzudeuten, daß es sich um den Eigenwert der Integralgleichung (19) handelt, der zu der speziellen Eigenfunktion $R_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ gehört. Wir ersetzen nun sowohl die c-Funktion als auch die Funktion $R_{2n,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0)$ durch ihre nach Kugelfunktionen fortschreitenden Reihen, von denen jede gleichmäßig konvergiert. Daher ist gliedweise Integration gestattet und liefert die nach den ψ-Funktionen fortschreitende Reihe, die wir mit $c\cdot R_{2n,\nu}(\gamma)$ bezeichnen wollen:

$$(87)\quad c\cdot R_{2n,\nu}(\gamma) = 4\pi\lambda_{2n,\nu}\cdot\sum_{\sigma=0}^{\infty}(-1)^{\sigma} A^0_{2\sigma}\psi_{2\sigma}(\omega dn\gamma).$$

Zur exakten Definition der Funktion, die durch die Reihe (87) dargestellt ist, ist es nötig, die Berechnung des Eigenwertes $\lambda_{2n,\nu}$ nachzutragen. Zu diesem Zwecke denken wir uns in Gleichung (19) an die Stelle der Funktion $F(\vartheta,\varphi)$ die Eigenfunktion $R_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ eingetragen. Dann setzen wir

$$\vartheta = \frac{\pi}{2};\quad \varphi = \frac{\pi}{2}$$

und erhalten:

$$R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\ \frac{\pi}{2}\right) = \lambda_{2n,\nu}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{2n,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 .$$

Tragen wir unter dem Integral die Reihenentwicklung für $R_{2n,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0)$ ein, so finden wir nach Integration die Gleichung

$$R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\ \frac{\pi}{2}\right) = 4\pi\lambda_{2n,\nu}A^0_0 ,$$

aus der sich dann sehr leicht berechnen läßt:

$$\lambda_{2n,\nu} = \frac{R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\ \frac{\pi}{2}\right)}{4\pi A^0_0} .$$

Die in Gleichung (87) noch auftretende Konstante c ist, wie man sofort sieht, nichts anderes als $R_{2n,\nu}(K)$, so daß wir als Definitionsgleichung für die Funktion $R_{2n,\nu}(\gamma)$ folgende Gleichung erhalten:

$$(88)\quad R_{2n,\nu}(\gamma) = \frac{R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\frac{\pi}{2}\right)}{A_0^0 R_{2n,\nu}(K)} \cdot \sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^\sigma A_{2\sigma}^0 \psi_{2\sigma}(\omega\, dn\, \gamma).$$

Zu einer anderen Entwicklung gelangen wir, wenn wir in dem Kern (20) nicht $\beta = K$, sondern $\beta = K + iK'$ setzen. Auf diese Weise erhalten wir:

$$R_{2n,\nu}(K+iK')\,R_{2n,\nu}(\gamma) =$$

$$\lambda_{2n,\nu} \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{-i\omega k\, cn\,\gamma \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0} (R_{2n,\nu}(\vartheta_0;\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0.$$

Hier führen wir die Integration über φ_0 zunächst aus, so daß sich dann folgende Reihe ergibt:

$$R_{2n,\nu}(\gamma) = \frac{2\pi\,\lambda_{2n,\nu}}{R_{2n,\nu}(K+iK')}$$

$$\cdot \sum_{\sigma=0}^{\infty}\left\{\sum_{j=0}^{\sigma}(-1)^j A_{2\sigma}^{2j}\int_0^{\pi} J_{2j}(-k\omega\, cn\,\gamma\sin\vartheta_0)\, P_{2j}^{2j}(\cos\vartheta_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\right\}.$$

Die Integration über ϑ_0 ist mit Hilfe der Gleichungen (30) und (27) leicht durchgeführt. Setzen wir zur Abkürzung

$$(89)\qquad \mathsf{A}_{2\sigma} = \sum_{j=0}^{\sigma} \frac{(2\sigma+2j)!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+j)!\,(\sigma-j)!}\, A_{2\sigma}^{2j},$$

so ergibt sich die Reihe:

$$(90)\quad R_{2n,\nu}(\gamma) = \frac{R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\frac{\pi}{2}\right)}{2A_0^0 R_{2n,\nu}(K+iK')} \cdot \sum_{\sigma=0}^{\infty} \mathsf{A}_{2\sigma}\psi_{2\sigma}(k\omega\, cn\,\gamma).$$

Eine dritte Entwicklung ergibt sich mit Hilfe des Kernes $K_3(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ aus (20a). Setzen wir hier $\beta = K + iK'$, so gelangen wir zu der Gleichung:

$$R_{2n,\nu}(K+iK')\cdot R_{2n,\nu}(\gamma)$$
$$=\mu_{2n,\nu}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{-\omega k sn\gamma \sin\vartheta_0 \sin\varphi_0} R_{2n,\nu}(\vartheta_0;\ \varphi)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0,$$

wo $\mu_{2n,\nu}$ ein Eigenwert des Kernes $K_3(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ ist. Dieser läßt sich in gleicher Weise wie die Eigenwerte des Kernes $K_1(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)$ berechnen; wir finden:

$$R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\ 0\right)=\mu_{2n,\nu}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{2n,\nu}(\vartheta_0;\ \varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0;$$

$$\mu_{2n,\nu}=\frac{R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\ 0\right)}{4\pi A_0^0}.$$

So ergibt sich dann die Reihenentwicklung:

$$(91)\quad R_{2n,\nu}(\gamma)=\frac{R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\ 0\right)}{2A_0^0 R_{2n,\nu}(K+iK')}\cdot\sum_{\sigma=0}^{\infty}\bar{A}_{2\sigma}\psi_{2\sigma}(i\omega k sn\gamma).$$

Hier ist unter $\bar{A}_{2\sigma}$ folgende Größe zu verstehen:

$$\bar{A}_{2\sigma}=\sum_{j=0}^{\sigma}(-1)^j\frac{(2\sigma+2j)!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+j)!\,(\sigma-j)!}A_{2\sigma}^{2j}.$$

Eine vollkommen analoge Reihenentwicklung wie Gleichung (87) erhält man für die Funktionen $R_{2n+1,\nu}(\gamma)$, nur daß an die Stelle der ψ-Funktionen mit geradem Index solche mit ungeradem treten und daß sich die Eigenwerte $\lambda_{2n+1,\nu}$ ein wenig anders berechnen. Man differentiiere die Gleichung (19) einmal nach ϑ und setze dann $\vartheta=\frac{\pi}{2}$ $\varphi=\frac{\pi}{2}$; so ergibt sich, wenn man für $R_{2n+1,\nu}(\vartheta_0;\varphi)$ die Reihenentwicklung einsetzt:

$$(92)\quad\begin{cases}\dfrac{\partial R_{2n+1,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\frac{\pi}{2}\right)}{\partial\vartheta}=\lambda_{2n+1,\nu}\cdot\displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} i\omega\cos\vartheta_0 \\ \qquad\cdot R_{2n+1,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0; \\ \lambda_{2n+1,\nu}=\dfrac{3\dfrac{\partial R_{2n+1,\nu}\left(\frac{\pi}{2};\frac{\pi}{2}\right)}{\partial\vartheta}}{4\pi i\omega A_1^0}.\end{cases}$$

Die zu den Reihen (90) und (91) analogen für die Funktionen $R_{2n+1,\nu}(\vartheta, \varphi)$ sind nicht so leicht herzustellen. Wir benutzen wieder die Integralgleichung (19), ersetzen den Kern durch die ihm äquivalente Reihe (28), setzen schließlich an die Stelle von $F(\vartheta, \varphi)$ die Funktion $R_{2n+1,\nu}(\vartheta, \varphi)$ bzw. die dieser entsprechende Reihe (33a). Schließlich rechnen wir noch $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta\cos\varphi$ nach (8) auf die Größen β und γ um. So erhalten wir nach Integration die Reihe:

$$
(93)\quad \left\{ \begin{aligned}
&\frac{R_{2n+1,\nu}(\beta)\, R_{2n+1,\nu}(\gamma)}{2\pi i \lambda_{2n+1,\nu}} \\
&= \sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^{\sigma} \frac{\psi_{2\sigma+1}\left(\omega \sqrt{dn^2\beta + dn^2\gamma - k'^2}\right)}{\left(\sqrt{dn^2\beta + dn^2\gamma - k'^2}\right)^{2\sigma+1}} \\
&\cdot \left[2\, G^{0}_{2\sigma+1}\left(\frac{dn\beta\, dn\gamma}{k'};\ \frac{ik^2 cn\beta\, cn\gamma}{k'}\right) A^{0}_{2\sigma+1} \right. \\
&\left. + \sum_{j=1}^{\sigma} \frac{(2\sigma+2j+1)!}{(2\sigma-2j+1)!}\, G^{2j}_{2\sigma+1}\left(\frac{dn\beta\, dn\gamma}{k'};\ \frac{ik^2 cn\beta\, cn\gamma}{k'}\right) A^{2j}_{2\sigma+1} \right].
\end{aligned} \right.
$$

Wir beachten nun, daß die Funktion $R_{2n+1,\nu}(\vartheta, \varphi)$, wie man leicht aus der Reihe (33a) erkennt, durch $\cos\vartheta$ teilbar ist. Wegen (8) muß man schließen, daß daher $R_{2n+1,\nu}(\beta)$ durch $dn\beta$ teilbar ist und daher mit $dn\beta$ verschwindet. Daher darf man jetzt nicht mehr $\beta = K + iK'$ setzen, weil dann $dn\beta$ Null werden würde, sondern wir haben vorher die Gleichung (93) noch durch $dn\beta$ zu dividieren. Dann erst kann man $\beta = K + iK'$ setzen, ohne auf beiden Seiten der Gleichung (93) die Null zu erhalten. Aus (27) rechnet man leicht nach, daß

$$
\left\{ \frac{1}{dn\beta}\, G^{2j}_{2\sigma+1}\left(\frac{1}{k}\, dn\beta\, dn\gamma;\ \frac{ik^2}{k'}\, cn\beta\, cn\gamma\right) \right\}_{\beta = K + iK'}
$$

$$
= \varepsilon_j \cdot \frac{k^{2\sigma}}{k'}\, dn\gamma\, (cn\gamma)^{2\sigma}\, \frac{(2\sigma - 2j + 1)!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+j)!\,(\sigma-j)!}; \qquad \begin{aligned} &\varepsilon_0 = \tfrac{1}{2} \\ &\varepsilon_j = 1;\ j \neq 0 \end{aligned}
$$

ist. Schreiben wir dann noch

$$
A_{2\sigma+1} = k^{2\sigma} \cdot \sum_{j=0}^{\sigma} A^{2j}_{2\sigma+1}\, \frac{(2\sigma + 2j + 1)!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+j)!\,(\sigma-j)!},
$$

so erhalten wir folgende Reihe:

$$(94)\quad \left\{ \begin{aligned} R_{2n+1,\nu}(\gamma) = & \frac{3 \cdot \dfrac{\partial R_{2n+1,\nu}\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right)}{\partial \vartheta}}{2\omega A_1^0 \left(\dfrac{R_{2n+1,\nu}(\beta)}{dn\,\beta}\right)_{\beta=K+iK'}} \\ & \cdot \frac{1}{k \cdot k'} \cdot \frac{dn\,\gamma}{cn\,\gamma} \cdot \sum_{\sigma=0}^{\infty} A_{2\sigma+1} \psi_{2\sigma+1}(\omega\, k\, cn\,\gamma). \end{aligned} \right.$$

In ähnlicher Weise erhalten wir aus dem Kern

$$K_3(\vartheta, \varphi;\ \vartheta_0, \varphi_0)$$

die Reihe

$$(95)\quad \left\{ \begin{aligned} R_{2n+1,\nu}(\gamma) = & \frac{3 \cdot \dfrac{\partial R_{2n+1,\nu}\left(\frac{\pi}{2}; 0\right)}{\partial \vartheta}}{2\omega A_1^0 \left(\dfrac{R_{2n+1,\nu}(\beta)}{dn\,\beta}\right)_{\beta=K+iK'}} \\ & \cdot \frac{1}{i\,k\,k'} \cdot \frac{dn\,\gamma}{sn\,\gamma} \cdot \sum_{\sigma=0}^{\infty} \bar{A}_{2\sigma+1} \psi_{2\sigma+1}(i\,\omega\, sn\,\gamma), \end{aligned} \right.$$

wo

$$\bar{A}_{2\sigma+1} = k^{2\sigma} \cdot \sum_{j=0}^{\sigma} (-1)^j\, A_{2\sigma+1}^{2j} \frac{(2\sigma+2j+1)!}{2^{2\sigma-1}(\sigma+j)!\,(\sigma-j)!}$$

bedeutet. Um diese Reihe zu verifizieren, beachte man, daß die Eigenwerte $\mu_{2n+1,\nu}$ des Kernes $K_3(\vartheta, \varphi; \vartheta_0, \varphi_0)$ sich so darstellen lassen:

$$(96)\qquad \mu_{2n+1,\nu} = \frac{3 \cdot \dfrac{\partial R_{2n+1,\nu}\left(\frac{\pi}{2}; 0\right)}{\partial \vartheta}}{4\pi i \omega A_1^0}.$$

Es würde zu weit führen, für jede der noch fehlenden sechs Typen alle möglichen nach den ψ-Funktionen fortschreitenden Reihen anzugeben; wir wollen uns auf die hier angegebenen beschränken, da es nicht schwer ist, in genau der gleichen Weise die übrigen Reihenentwicklungen herzustellen.

§ 12. Die Integrale der zweiten Art der Differentialgleichung (11)

Durch die bisherigen Entwicklungen sind wir in die Lage versetzt worden, Integrale der Schwingungsgleichung (10) anzugeben, die im Endlichen überall endlich sind. Es ist bekannt, daß solche Integrale gerade die einfallenden Wellen darstellen. Zur Beherrschung der Beugungserscheinungen gehört aber auch die Kenntnis der von den beugenden Teilchen wegeilenden Wellen, deren analytische Ausdrücke wir noch nicht angegeben haben. Dieser Ableitung wenden wir uns jetzt zu.

Wir erinnern daran, daß das Integral (86), durch das die Integrale der ersten Art dargestellt wurden, aus der Integralgleichung (19) direkt folgte. Diese aber erhielten wir aus einem allgemeinen Integral der Wellengleichung, indem wir die Grenzen so wählten, daß gewisse bei der partiellen Integration auftretende Integrale verschwanden. Dies Verschwinden war die hinreichende Bedingung für die Richtigkeit unserer Integralgleichung. Sie führte auf die Grenzen 0 und π für ϑ_0, und 0 und 2π für φ_0. Man kann sich jedoch die Frage vorlegen, ob die so bestimmten Grenzen die einzig möglichen sind. Dies ist dann zu verneinen, wenn man auch komplexe Integrationswege zulassen will, und es gibt in der Tat keinen Grund, der eine Beschränkung auf nur reelle Integrationswege rechtfertigen würde. Doch wollen wir den Weg für die Integration über φ_0 ebenso wählen wie früher, also zwischen 0 und 2π; nur der Integrationsweg für ϑ_0 soll geändert werden.

Betrachten wir einmal die auf Seite 630 durchgeführte partielle Integration, die uns die Integralgleichung (19) lieferte, so erkennen wir, daß das eine der beiden einfachen Integrale, nämlich

$$\int_{\vartheta_0=a}^{\vartheta_0=b} \frac{1}{\sin\vartheta_0} \left\{ \frac{\partial e^{i\omega\varepsilon}}{\partial \varphi_0} R_{n,\nu}(\vartheta_0, \varphi_0) - \frac{\partial R_{n,\nu}(\vartheta; \varphi_0)}{\partial \varphi} e^{i\omega\varepsilon} \right\}_{\varphi=0}^{\varphi_0=2\pi} d\vartheta_0;$$

$$\varepsilon = \cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0$$

verschwindet, weil der Integrand eine Differenz zweier Funktionswerte für die Argumente $\varphi_0 = 0$ und $\varphi_0 = 2\pi$ ist, die vorkommenden Funktionen aber alle endlich und in bezug auf φ_0

von der Periode 2π sind. Wir haben die Grenzen für ϑ_0 nun so zu wählen, daß das andere Integral

$$\int_{\varphi_0=0}^{\varphi_0=2\pi} \left\{ \sin\vartheta_0 \left[\frac{\partial e^{i\omega s}}{\partial \vartheta_0} R_{n,\nu}(\vartheta_0 \varphi_0) - \frac{\partial R_{n,\nu}(\vartheta_0 \varphi_0)}{\partial \vartheta_0} e^{i\omega s} \right] \right\}_{\vartheta_0=a}^{\vartheta=b} d\varphi_0;$$

$$s = \cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0$$

ebenfalls verschwindet. Rechnen wir $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta\cos\varphi$ auf die Koordinaten β und γ um und setzen schließlich $\gamma = K$, so erhalten wir nach Ausführung der Integration:

$$\int_{\varphi_0=0}^{\varphi_0=2\pi} \Bigg\{ \Bigg[\sin\vartheta_0 \left(\frac{\partial e^{i\omega d n \beta \cos\vartheta_0}}{\partial \vartheta_0} R_{n,\nu}(\vartheta_0 \varphi_0) - \frac{\partial R_{n,\nu}(\vartheta_0 \varphi_0)}{\partial \vartheta_0} e^{i\omega d n \beta \cos\vartheta_0} \right) \Bigg]_{\vartheta_0=a}$$

$$- \Bigg[\sin\vartheta_0 \left(\frac{\partial e^{i\omega d n \beta \cos\vartheta_0}}{\partial \vartheta_0} \cdot R_{n,\nu}(\vartheta_0, \varphi_0) - \frac{\partial R_{n,\nu}(\vartheta_0, \varphi_0)}{\partial \vartheta_0} e^{i\omega d n \beta \cos\vartheta_0} \right) \Bigg]_{\vartheta_0=b} \Bigg\} d\varphi_0.$$

Dann sind die Stellen a und b so zu wählen, daß jeder der Summanden Null wird. Für den Punkt a wählen wir wieder Null, den Punkt b jedoch nehmen wir im Komplex-Unendlichen so an, daß der zweite Summand exponentiell verschwindet. Mit dieser Wahl von b erhalten wir dann ein zweites Integral der Differentialgleichung (11) in der folgenden Form:

$$(97) \qquad f(\beta) = \text{const} \int_0^b e^{i\omega d n \beta \cos\vartheta_0} \varrho_{n,\nu}(\cos\vartheta_0) \sin\vartheta_0 \, d\vartheta_0,$$

wo die Funktion ϱ durch ein Integral oder die diesem äquivalente Reihe definiert werden kann:

$$(98) \begin{cases} \varrho_{n,\nu}(\cos\vartheta) = \int_0^{2\pi} R_{n,\nu}(\vartheta, \varphi) \, d\varphi; \\ \varrho_{2n,\nu}(\cos\vartheta) = 2\pi \sum_{\sigma=0}^{\infty} A^0_{2\sigma} P_{2\sigma}(\cos\vartheta); \\ \varrho_{2n+1,\nu}(\cos\vartheta) = 2\pi \sum_{\sigma=0}^{\infty} A^0_{2\sigma+1} P_{2\sigma+1}(\cos\vartheta). \end{cases}$$

Anstatt b so zu definieren wie eben, hätten wir auch fordern können, b sei im Komplex-Unendlicheu so bestimmt,

daß das Integral (97) konvergiert. Man sieht leicht, daß beide Forderungen auf das gleiche herauskommen, jedoch ist es zweckmäßiger, diese zweite Formulierung zu wählen.

Doch auch mit dieser läßt sich die gestellte Aufgabe nicht direkt lösen. Denn im Unendlichen ist nicht nur die e-Funktion, sondern auch die Funktion $\varrho_{n,\nu}$ wesentlich singulär. Man müßte also das asymptotische Verhalten der Funktion $\varrho_{n,\nu}$ kennen, ehe man Exaktes über das Integral aussagen kann. Asymptotische Formeln für $\varrho_{n,\nu}$ anzugeben ist dem Verfasser aber nicht gelungen. Aus diesem Grunde soll hier ein etwas anderes Verfahren eingeschlagen werden.

Da die Reihe (98), wie man leicht zeigt, für alle endlichen Werte des Argumentes gleichmäßig konvergiert, so können wir versuchen, diese Reihe in (97) einzusetzen und dann gliedweise zu integrieren. Tun wir dies aber, so gelangen wir zu folgenden Integralen:

$$\int_0^b e^{i\omega d n \beta \cos\vartheta_0} P_n(\cos\vartheta_0) \sin\vartheta_0 \, d\vartheta_0 . \tag{99}$$

Wir wollen nun einen Integrationsweg bestimmen, längs dessen die Integrale unabhängig vom Wert des Index der Kugelfunktionen konvergieren. Dies aber ist nicht mehr schwer, da die Kugelfunktionen als rationale Funktionen im Unendlichen nur einen Pol haben, dessen Ordnung der Ordnungszahl der Kugelfunktion gleich ist. Ist $dn\beta$ dem Betrage nach größer als 1, so genügt es, den Integrationsweg bei $\frac{\pi}{2} - i\infty$ enden zu lassen, damit die gestellte Bedingung erfüllt wird.

Die Integrale (99) mit dem so bestimmten Integrationsweg sind nach Heine[1]) Funktionen, die derselben Differentialgleichung genügen, wie die von uns durch Gleichung (21) definierten ψ-Funktionen, ohne mit ihnen identisch zu sein; sie bilden vielmehr mit dem ψ_n ein Fundamentalsystem der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 w \psi_n(w)}{d w^2} + \left(1 - \frac{n(n+1)}{w^2}\right) w \psi_n = 0 .$$

1) E Heine, a. a. O. I. S. 347.

Wir erhalten daher als Integrale der zweiten Art Reihen, die nach den Zylinderfunktionen der zweiten Art fortschreiten. Doch wollen wir als Entwicklungsfunktionen nicht die Funktionen (99) wählen, sondern eine ganz bestimmte Linearkombination aus diesen und den ψ-Funktionen. Wir definieren:

$$\Psi_n(x) = -\{\psi_n(x) + i(-1)^n \psi_{-n-1}(x)\}. \tag{100}$$

Wir erhalten dann, je nachdem der erste Index der Funktion $R_{n,\nu}(\vartheta, \varphi)$ gerade oder ungerade ist, eine Reihe, die nach geraden oder ungeraden Ψ-Funktionen fortschreitet. Indem wir über eine willkürliche Konstante verfügen, schreiben wir:

$$(101)\quad \begin{cases} R^{(2)}_{2n,\nu}(\beta) = \dfrac{R_{2n,\nu}\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right)}{A^0_0 R^{(1)}_{2n,\nu}(K)} \displaystyle\sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^\sigma A^0_{2\sigma} \Psi_{2\sigma}(\omega\, dn\, \beta); \\ R^{(2)}_{2n+1,\nu}(\beta) = 3 \dfrac{\frac{\partial R_{2n+1,\nu}\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right)}{\partial \vartheta}}{i\omega A^0_1 R^{(1)}_{2n+1,\nu}(K)} \displaystyle\sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^\sigma A^0_{2\sigma+1} \Psi_{2\sigma+1}(\omega\, dn\, \beta). \end{cases}$$

Diese Reihen konvergieren sicher außerhalb des Kreises $|dn\,\beta| = 1$, wie man aus der Betrachtung der Majorante erkennt, die durch Einsetzung der Maximalabschätzungen für die A^0_m S. (643) gewonnen werden kann.

Es ist übrigens nicht schwer, die analytische Fortsetzung für die Funktionen (101) zu finden, die über das Verhalten innerhalb des Einheitskreises Auskunft gibt. Zu diesem Zweck entwickeln wir die Funktion $\Psi_0(\omega\sqrt{r^2 - 2rr_1\cos\gamma + r_1^2})$ nach den Kugelfunktionen und finden:

$$\Psi_0(\omega\sqrt{r^2 - 2rr_1\cos\gamma + r_1^2}) = \sum_{\sigma=0}^{\infty} (2\sigma+1)(-1)^\sigma \psi_\sigma(\omega r)\, \Psi_\sigma(\omega r_1)\, P_\sigma(\cos\gamma);$$

$$r < r_1; \quad \cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta_1 + \sin\vartheta\sin\vartheta_1\cos(\varphi - \varphi_1).$$

Diese Gleichung rechne man nun nach (23) auf kartesische Koordinaten um, indem man den drei Koordinaten r_1, ϑ_1, φ_1 kartesische Koordinaten x_1, y_1, z_1 entsprechen läßt. Setzt man dann noch z, y_1, z_1 gleich Null, so ergibt eine ähnliche Überlegung wie die im Paragraphen 5 durchgeführte, die Gleichung

$$\Psi_0\left(\omega\sqrt{(x-x_1)^2+y^2}\right) = \sum_{\sigma=0}^{\infty}(2\sigma+1)(-1)^\sigma \frac{\psi_\sigma(\omega\sqrt{x^2+y^2})}{\sqrt{x^2+y^2}^{\,\sigma}}\,\Psi_\sigma(\omega x_1)\,G_\sigma^\sigma(x,y).$$

Setzen wir andererseits in die erste der Reihen (101) für die Größen $A_{2\sigma}^0$ die Ausdrücke (32) ein, so ergibt sich:

$$R^{(2)}_{2n,\nu}(\beta) = \text{const.}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sum_{\sigma=0}^{\infty}(4\sigma+1)\frac{\psi_{2\sigma}(\omega\sqrt{\cos^2\vartheta+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi})}{\sqrt{\cos^2\vartheta+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}^{\,2\sigma}}$$
$$\cdot\, G^0_{2\sigma}(\cos\vartheta; k\sin\vartheta\cos\varphi)\,\Psi_\sigma(\omega\, dn\beta)\,R_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Ein Vergleich mit der eben abgeleiteten Reihe zeigt, daß beide, abgesehen vom Faktor $R_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ und der Integration miteinander identisch wären, wenn auch noch die Glieder mit ungeraden Indizes vorhanden wären. Nun hatten wir aber gezeigt (§ 7), daß die Glieder mit ungeradem Index, wenn man sie mit einer Funktion $R_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ multipliziert und dann über ϑ von 0 bis π und über φ von 0 bis 2π integriert verschwinden. Daher dürfen wir sie ohne weiteres hinzufügen und finden daher als analytische Fortsetzung der Reihen (101):

$$(102)\quad R^{(2)}_{n,\nu}(\beta) = \text{const}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Psi_0\left(\omega\sqrt{(\cos\vartheta-dn\beta)^2+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}\right)$$
$$\cdot\, R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Setzen wir β gleich Null oder $2iK'$, so sehen wir leicht daß die Funktion (102) an dieser Stelle eine logarithmische Singularität hat; denn dann verschwindet das Argument der Funktion für $\vartheta = 0$ oder π unabhängig von dem Werte von φ. Da $\Psi_0(x) = \frac{e^{-ix}}{2x}$ ist, nimmt das Integral in der Nähe des Punktes $\vartheta = 0$ oder $\vartheta = \pi$ die Form $\int\frac{dx}{x-1}$ an, woraus die Behauptung sofort erfolgt.

Doch auch stetig sind diese Funktionen nicht mehr. Dies liegt daran, daß die Wurzel Verzweigungspunkte hat. Ist nämlich $dn\beta$ reell und dem Betrage nach kleiner als 1, so sieht man leicht, daß die Punkte $\cos\vartheta = dn\beta$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$ solche sind. Doch geben nicht alle diese Anlaß zu Verzweigungspunkten der durch (102) dargestellten Funktionen,

weil diese Pole im allgemeinen auf der Kugelfläche nur diskret liegen und von nicht höherer als der ersten Ordnung sind. In solchen Punkten konvergiert aber das Doppelintegral. Nur dort konvergiert es nicht, wo der Pol unabhängig vom Werte von φ auftritt, also an den Stellen $\vartheta = 0, \pi$. Das sind aber gerade die Punkte, in denen die Funktionen der zweiten Art eine logarithmische Singularität haben. Prinzipiell könnte man von diesen beiden Punkten aus die Verzweigungsschnitte in beliebiger Weise verlaufen lassen, doch hatten wir bei der Definition durch Reihen dafür gesorgt, daß außerhalb des Einheitskreises Unstetigkeiten nicht auftreten können. Wir legen daher den Verzweigungsschnitt in die reelle Achse der $dn\beta$-Ebene, zwischen die Punkte -1 und 1. Der Sprung der Funktion an diesem „Querschnitt" ist gleich der Differenz der Funktionswerte für positive und negative Quadratwurzel, also unter Beachtung der Bedeutung der Funktion $\Psi_0(x)$:

$$R^{(2)}_{n,\nu(+)} - R^{(2)}_{n,\nu(-)} = i\,\mathrm{const}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\cos\left(\omega\sqrt{(\cos\vartheta - dn\beta)^2 + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}\right)}{\omega\cdot\sqrt{(\cos\vartheta - dn\beta)^2 + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}} \cdot R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

Würde man übrigens in (102) die Funktion Ψ_0 durch ψ_0 ersetzen, so würde man zu einer neuen Integraldarstellung für die Funktionen der ersten Art gelangen. Obgleich auch hier die Quadratwurzel verschiedene Vorzeichen haben kann, sind die Funktionen der ersten Art doch eindeutig, weil nämlich ψ_0 eine gerade Funktion ist. Die Differenz der Werte am Querschnitt ist also Null.

Die eben gefundenen Funktionen der zweiten Art unterscheiden wir von denen der ersten Art — die im Paragraphen 11 angegeben wurden — dadurch, daß wir ihnen als oberen Index eine 2 anfügen, während die Funktionen der ersten Art von jetzt ab als oberen Index eine 1 erhalten sollen. Die Flächenfunktionen aber, also die, die von zwei Argumenten abhängen, erhalten wie bisher keinen oberen Index, da hier eine Verwechslung ausgeschlossen ist: als Flächenfunktionen werden wir nämlich nur solche gebrauchen, die das Randwertproblem lösen.

Wir haben gefunden, daß man aus den Funktionen der ersten Art die der zweiten Art herstellen kann, indem man in

den Reihenentwicklungen der ersten Art die Funktionen ψ_n durch die Funktionen Ψ_n ersetzt. Doch gilt dies nicht allgemein, wenigstens wurde es nicht allgemein bewiesen, sondern nur für die Reihen vom Typus (88), also für solche, bei denen das Argument der Zylinderfunktionen die Funktion $\omega\, dn\, \beta$ war. Es ist sehr wahrscheinlich, daß für die Funktionen der zweiten Art auch Reihenentwicklungen angegeben werden können, die den Reihen (90) und (91) für die Funktionen der ersten Art entsprechen. Dazu müßte man in den Integralen auch der Integrationsvariablen einen komplexen Weg vorschreiben; dazu aber gehörte wiederum eine Kenntnis des Verhaltens der Funktionen $R_{n,\nu}(\vartheta_0\, \varphi_0)$ für sowohl große komplexe ϑ_0 als auch ebensolche φ_0. Da aber die wesentlichen Züge der Funktionen der zweiten Art sich bereits auf dem hier durchgeführten einfacheren Wege ergaben, glaubte der Verfasser, der eben ausgesprochenen Vermutung nicht mehr nachspüren zu brauchen.

Doch bedürfen unsere Untersuchungen in anderer Hinsicht der Vervollkommnung. Für die Funktionen der ersten Art genügte es, gewissermaßen als Beispiele den Fall der Funktionen $R^{(1)}_{n,\nu}(\beta)$ zu entwickeln; dann war es ohne weiteres klar, wie auch die anderen Funktionstypen zu behandeln seien. Hier aber ist insofern ein Unterschied, als die Methode ja wesentlich darauf beruht, eine Funktion von $\cos\vartheta_0$ allein anzugeben (in dem eben behandelten Falle die Funktion $\varrho_{n,\nu}(\cos\vartheta_0)$, mit der man eine gliedweise Integration ausführen kann. Daß eine ähnliche Funktion auch für die anderen Typen angegeben werden kann, das bedarf noch eines Nachweises, der aber leicht zu erbringen ist.

Betrachten wir z. B. die Funktionen $T_{n,\nu}(\vartheta, \varphi)$. Sie sind Lösungen der Integralgleichung (53). Dort ersetzen wir wieder ϑ und φ durch β und γ; dann setze man $\gamma = K$. So ergibt sich für die Funktionen der ersten Art:

$$T^{(1)}_{n,\nu}(\beta) = \text{const} \cdot sn\,\beta \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\vartheta_0 \sin\varphi_0\, e^{i\omega\cos\vartheta_0\, dn\,\beta} \cdot T_{n,\nu}(\vartheta_0\, \varphi_0) \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 .$$

Definieren wir nun in Analogie zu der Funktion $\varrho_{n,\nu}(\cos\vartheta_0)$ die Funktion

$$\tau_{n,\nu}(\cos\vartheta_0) = \sin\vartheta_0 \int_0^{2\pi} T_{n,\nu}(\vartheta_0, \varphi_0) \sin\varphi_0 \, d\varphi_0 ,$$

so erhalten wir unter Beachtung der Reihenentwicklungen (41) und (44):

$$\tau_{2n,\nu}(\cos\vartheta_0) = \sin\vartheta_0 \sum_{\sigma=1}^{\infty} B^1_{2\sigma} \, P^1_{2\sigma}(\cos\vartheta_0);$$

$$\tau_{2n+1,\nu}(\cos\vartheta_0) = \sin\vartheta_0 \sum_{\sigma=0}^{\infty} B^1_{2\sigma+1} \, P^1_{2\sigma+1}(\cos\vartheta_0).$$

Man verifiziere ferner, daß die Gleichung

$$\int_0^{\frac{\pi}{2} - i\infty} e^{ix\cos\vartheta_0} \, P^1_n(\cos\vartheta_0) \sin^2\vartheta_0 \, d\vartheta_0 = 2i^n n \cdot (n+1) \frac{\Psi_n(x)}{x}$$

gilt. So ergibt sich schließlich für die Funktionen der zweiten Art:

$$(103)\quad T^{(2)}_{2n,\nu} = \text{const} \cdot sn\beta \cdot \sum_{\sigma=1}^{\infty} (-1)^\sigma \, 2\sigma(2\sigma+1) \, B^1_{2\sigma} \frac{\Psi_{2\sigma}(\omega \, dn\beta)}{\omega \, dn\beta}.$$

Analoges für die Funktionen mit ungeradem ersten Index. Zwar könnte man leicht mit Hilfe einer der Rekursionsformeln der Zylinderfunktionen $\Psi_n(x)/x$ durch $\Psi_{n-1}(x)$ und $\Psi_{n+1}(x)$ ersetzen, doch ist es vorteilhaft gleich an die eben aufgestellte Reihe anzuknüpfen. Jetzt haben wir für die Größen B^1_n gewisse Doppelintegrale einzusetzen; diese haben wir bisher explizit nicht angegeben, doch findet man sie leicht aus den Formeln (57) und (58), wenn man dort den geraden oberen Index $2m$ durch den ungeraden $2m+1$ und $U_{n,\nu}$ durch $T_{n,\nu}$ ersetzt. So erhalten wir:

$$T^{(2)}_{2n,\nu}(\beta) = \text{const} \cdot sn\beta \cdot \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{\sigma=1}^{\infty} (2\sigma)(2\sigma+1)(4\sigma+1) \operatorname{tg}\varphi_0$$

$$\cdot \frac{\psi_{2\sigma}(\omega \sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0})}{\sqrt{\cos^2\vartheta_0 + k^2 \sin^2\vartheta_0 \cos^2\varphi_0}^{2\sigma}} \frac{\Psi_{2\sigma}(\omega \, dn\beta)}{\omega \, dn\beta}$$

$$\cdot G^1_{2\sigma}(\cos\vartheta_0; k\sin\vartheta_0\cos\varphi_0) T_{2n,\nu}(\vartheta_0, \varphi_0) \sin\vartheta_0 \, d\vartheta_0 \, d\varphi_0$$

Andererseits ist:

$$\frac{y}{\pi}\,\frac{\Psi_1(\omega\sqrt{(x-x_1)^2+y^2})}{\sqrt{(x-x_1)^2+y^2}}$$

$$=\sum_{\sigma=0}^{\infty}(2\sigma+3)(\sigma+1)(\sigma+2)\,\frac{\Psi_{\sigma+1}(\omega x_1)}{\omega x_1}\,\frac{\Psi_{\sigma+1}(\omega\sqrt{x^2+y^2})}{\sqrt{x^2+y^2}^{\,\sigma+1}}\cdot G^1_{\sigma+1}(x,y).$$

Daraus schließen wir dann wie vorher auf die Richtigkeit folgender analytischen Fortsetzung:

$$(104)\quad\begin{cases} T^{(2)}_{n,\nu}(\beta)=\text{const}\cdot sn\,\beta \\ \qquad\cdot\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin\vartheta\sin\varphi\,\dfrac{\Psi_1(\omega\sqrt{(\cos\vartheta-dn\,\beta)^2+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi})}{\sqrt{(\cos\vartheta-dn\,\beta)^2+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}} \\ \qquad\cdot T_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi. \end{cases}$$

Auch dies ist eine mehrwertige Funktion mit Polen in den Stellen $dn\,\beta=\pm 1$. Doch sind diese Pole nicht mehr logarithmisch, sondern von höherer Ordnung.

Ganz analog kann man verfahren, um die Funktionen $S^{(2)}_{n,\nu}(\beta)$ abzuleiten. Dazu beachte man nur, daß nach den auf S. 647 gemachten Bemerkungen die Funktionen $T_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ in die $S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ übergehen, wenn wir ω durch ω/k', k durch $-\frac{ik}{k'}$ und φ durch $\frac{\pi}{2}-\varphi$ ersetzen. Führen wir diese Substitution an dem Kern der Integralgleichung (53) durch, so ergibt sich:

$$\sin\vartheta\cos\varphi\sin\vartheta_0\cos\varphi_0\,e^{i\frac{\omega}{k'}\left(\cos\vartheta\cos\vartheta_0-\frac{ik}{k'}\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0\right)}.$$

Dieser Kern hat zu Eigenfunktionen sicher die $S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)$. Dann können wir genau so verfahren wie eben und erhalten schließlich:

$$(105)\quad\begin{cases} S^{(2)}_{n,\nu}(\beta)=\text{const}\cdot cn\,\beta \\ \qquad\cdot\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin\vartheta\cos\varphi\,\dfrac{\Psi_1(\omega\sqrt{(\cos\vartheta-dn\,\beta)^2+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi})}{\sqrt{(\cos\vartheta-dn\,\beta)^2+k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}} \\ \qquad\cdot S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi. \end{cases}$$

Mit Hilfe des Kernes der Integralgleichung (53) und unter Beachtung der Gleichung $\frac{\sin x}{x}=\psi_0(x)$ verifiziert man mühelos, daß auch

$$\sin^2\vartheta \sin 2\varphi \sin^2\vartheta_0 \sin 2\varphi_0 \, e^{i\omega\cos\vartheta\cos\vartheta_0} \cdot \psi_0(\omega k \sin\vartheta \sin\vartheta_0 \cos\varphi \cos\varphi_0)$$

ein Kern ist, dessen Eigenfunktionen der Differentialgleich. (13) genügen. Dieser ist geeignet, um die Funktionen zweiter Art $U^{(2)}_{n,\nu}(\beta)$ herzustellen. Man findet:

$$(106)\quad \begin{cases} U^{(2)}_{n,\nu}(\beta) = \text{const} \cdot sn\beta \cdot cn\beta \\ \qquad \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin^2\vartheta \sin 2\varphi \, \frac{\Psi_\nu(\omega\sqrt{(\cos\vartheta - dn\beta)^2 + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi})}{(\cos\vartheta - dn\beta)^2 + k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi} \\ \qquad \cdot U_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\,. \end{cases}$$

§ 13. Zwei Reihenentwicklungen

Wie wir auf S. 630 gezeigt haben, hat die Integralgleichung mit dem Kern

$$e^{i\omega(dn\alpha\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\,cn\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + ik\,sn\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)}$$

zu Eigenfunktionen die Integrale der Differentialgleichung (13), die dem gestellten Randwertproblem genügen. Denn die Größen $dn\alpha$, $kcn\alpha$, $iksn\alpha$ erfüllen die auf S. 628 eingeführten Nebenbedingungen $a^2 - c^2 = 1$ und $b^2 - c^2 = k^2$. Man kann daraus schließen, daß die eben genannte e-Funktion eine bilineare Entwicklung von folgender Gestalt zulassen wird:

$$\sum_n \sum_\nu \S\, \varepsilon_{n,\nu}(\alpha) R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi) R_{n,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0).$$

Dabei bedeutet das Zeichen $\S$ eine Summation „über Buchstaben", d. h. man hat den Buchstaben R der Reihe nach durch S, T, U zu ersetzen, und auch an die Stelle der zunächst unbekannten Größen $\varepsilon_{n,\nu}$ irgendwelche anderen Entwicklungskoeffizienten gesetzt zu denken. Diese Koeffizienten sind natürlich Funktionen von α. Da aber die e-Funktion als Funktion von α, ϑ, φ der Schwingungsgleichung genügt, so müssen die Entwicklungskoeffizienten so bestimmt sein, daß jedes Glied der Reihenentwicklung der Schwingungsgleichung genügt. Die Koeffizienten von $R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)$ können daher, abgesehen von einem konstanten Faktor, nur die Funktionen $R^{(1)}_{n,\nu}(\alpha)$ oder $R^{(2)}_{n,\nu}(\alpha)$ sein. Da aber die e-Funktion eindeutig und überall endlich ist, so kommen nur die Funktionen der ersten Art in Frage, so daß sich als Entwicklung ergibt:

$$(107)\quad \left\{ e^{i\omega(dn\alpha\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\,cn\,\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0 + i\,k\,sn\,\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\sin\varphi\sin\varphi_0)} \right.$$
$$\left. = \sum_n \sum_\nu \mathfrak{S} r_{n,\nu} \cdot R^{(1)}_{n,\nu}(\alpha) \cdot R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi) \cdot R_{n,\nu}(\vartheta_0,\varphi_0). \right.$$

Hier bedeutet also $\mathfrak{S}$, daß man $R_{n,\nu}$ und $r_{n,\nu}$ durch $S_{n,\nu}$, $T_{n,\nu}$, $U_{n,\nu}$ und $s_{n,\nu}$, $t_{n,\nu}$, $u_{n,\nu}$ zu ersetzen habe. Die Reihenentwicklung ist also bekannt, sobald wir die Koeffizienten $r_{n,\nu}$, $s_{n,\nu}$, $t_{n,\nu}$, $u_{n,\nu}$ kennen.

Man beachte nun, daß die e-Funktion in den Kern der Integralgleichung (19) übergeht, wenn wir $\alpha = 0$ setzen. Die Entwicklungskoeffizienten sind aber dann nichts anderes als die reziproken Eigenwerte dieser Integralgleichung. Mit anderen Worten: Für die Bestimmung z B. der Größen $r_{n,\nu}$ ergibt sich die Gleichung:

$$(108)\qquad r_{n,\nu} R^{(1)}_{n,\nu}(0) = \frac{1}{\lambda_{n,\nu}}.$$

Da wir aber bereits auf S. 680, 682 und 684 die Berechnung dieser Eigenwerte auseinandergesetzt hatten, so dürfen wir $r_{n,\nu}$ als bekannt ansehen. Analog verfahren wir zur Berechnung der $s_{n,\nu}$, wobei wir auf die Durchführung der Berechnung der zu diesen Funktionen gehörenden Eigenwerte wohl verzichten dürfen, da eine Unklarheit hierüber nicht herrschen kann.

Die Koeffizienten $t_{n,\nu}$ sind auf diesem Wege nicht zu erhalten, weil die Funktionen $T^{(1)}_{n,\nu}(\alpha)$ für $\alpha = 0$ verschwinden. Wir setzen deshalb jetzt $\alpha = K + iK'$. Dadurch geht die e-Funktion in den Kern $e^{-\omega' \sin\vartheta \sin\vartheta_0 (k' \cos\varphi\cos\varphi_0 + \sin\varphi\sin\varphi_0)}$ [Gleichung (20a)] über; dann verfahren wir so wie früher.

Ein wenig komplizierter ist die Berechnung der Koeffizienten $u_{n,\nu}$. Dazu betrachten wir nicht die eingangs angeschriebene e-Funktion, sondern die Differenz aus dieser und der e-Funktion, in der φ durch $-\varphi$ ersetzt wurde. Wir erhalten auf diese Weise die Funktion

$$(109)\quad \left\{ \begin{array}{l} -2i\omega\, k\, sn\,\alpha \sin\vartheta \sin\vartheta_0 \sin\varphi \sin\varphi_0 \\ \cdot\, e^{i\omega(dn\alpha\cos\vartheta\cos\vartheta_0 + k\,cn\,\alpha\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos\varphi\cos\varphi_0)} \\ \qquad \cdot \psi_0(-\omega\, k\, sn\,\alpha \sin\vartheta\, sind\,\vartheta_0 \sin\varphi \sin\varphi_0). \end{array} \right.$$

Die dieser entsprechende Reihenentwicklung enthält natürlich nur noch solche Funktionen, die in bezug auf φ ungerade sind; die Koeffizienten dieser Reihe sind daher entweder $2t_{n,\nu}$ oder $2u_{n,\nu}$. Die Reihe verschwindet für $\alpha = 0$ und ist daher

durch $sn\,\alpha$ dividierbar. Auch der Faktor 2 läßt sich auf beiden Seiten wegdividieren. Setzen wir dann $\alpha = 0$, so erhalten wir gerade aus der Funktion (113) den Kern der Integralgleichung (53) (nur mit dem Faktor $-\omega i k$). Die Größen

$$\frac{i}{\omega k} u_{n,\nu} \left(\frac{U^{(1)}_{n,\nu}(\alpha)}{sn\,\alpha} \right)_{\alpha=0}$$

sind daher nichts anderes als die reziproken Eigenwerte der Integralgleichung (53), die sich in ähnlich einfacher Weise berechnen lassen, wie die Kerne (20) und (20a). Damit ist auch die Berechnung der $u_{n,\nu}$ durchgeführt.

Einer freundlichen persönlichen Mitteilung Hrn. Dr. Hammersteins verdankt der Verfasser die Kenntnis der Tatsache, daß die bilineare Entwicklung eines Kernes $K(x,y;\xi,\eta)$ im Fundamentalbereich der Variablenpaare x,y und ξ,η immer dann konvergiert (mit Ausschluß des Randes sogar gleichmäßig), wenn der Kern K stetige erste und zweite Ableitungen besitzt. Da diese Bedingung für unsere e-Funktion erfüllt ist, so schließen wir auf die Konvergenz der Reihe (111).

Die Gleichungen (85) lehren, daß, wenn man mit den Koeffizienten

$$(110)\quad \begin{cases} \text{I.} & a_{n,\nu} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} F(\vartheta,\varphi)\; R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi; \\ \text{II.} & b_{n,\nu} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} F(\vartheta,\varphi)\; S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi; \\ \text{III.} & c_{n,\nu} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} F(\vartheta,\varphi)\; T_{n,\nu}(\vartheta,\varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi; \\ \text{IV.} & d_{n,\nu} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} F(\vartheta,\varphi)\; U_{n,\nu}(\vartheta,\varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \end{cases}$$

die Reihe

$$\sum_n \sum_\nu \S\, a_{n,\nu} R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi)$$

bildet, diese im Falle der Konvergenz die Funktion $F(\vartheta,\varphi)$ darstellt.

Wir wollen uns die Aufgabe stellen, die Funktion $R_{\sigma,N}(\vartheta,\varphi;\bar{\omega})$ mit abgeändertem Parameterwert $\bar{\omega}$ nach den Funktionen

$$R_{n,\nu}(\vartheta,\varphi;\omega);\quad S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi;\omega);\quad T_{n,\nu}(\vartheta,\varphi;\omega);\quad U_{n,\nu}(\vartheta,\varphi;\omega)$$

zu entwickeln. Da $\omega = q\cdot\frac{\nu}{c}$ ist, so kann eine Änderung von ω einmal dadurch entstehen, daß man q, d. h. die großen Achsen der konfokalen Ellipsoide ändert, oder dadurch, daß man die Schwingungszahl ν ändert. Im ersten Falle würde sich nicht nur ω, sondern auch k und k', die elliptischen Moduln, ändern. Diesen Fall wollen wir ausschließen, da er kein physikalisches Interesse bietet und nur den Fall betrachten, daß allein ω und nicht k und k' sich geändert haben.

Setzen wir jetzt in (114) an die Stelle der Funktion $F(\vartheta,\varphi)$ die Funktion $R_{\sigma,\varkappa}(\vartheta,\varphi;\bar{\omega})$, so sehen wir leicht, daß die Integrale (114 II); (114 III und IV) verschwinden. Die Integrale (114 I) sind nur von Null verschieden, wenn n gerade oder ungerade ist, je nachdem der erste Index der zu entwickelnden Funktion $R_{\sigma,\varkappa}(\vartheta,\varphi;\bar{\omega})$ gerade oder ungerade ist.

Angenommen, der erste Index der zu entwickelnden Funktion ist gerade, so finden wir unter Beachtung der Reihenentwicklungen (31 a):

$$^{2\sigma,\varkappa}\mathsf{M}^{\nu}_{2n}(\bar{\omega},\omega) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Big\{\sum_s\sum_t {}^{2\sigma,\varkappa}A^{2t}_{2s}(\bar{\omega})\,P^{2t}_{2s}(\cos\vartheta)\cos 2t\varphi$$

$$\cdot\sum_m\sum_{\varrho} {}^{2n,\nu}A^{2\varrho}_{2m}(\omega)\,P^{2\varrho}_{2m}(\cos\vartheta)\cos 2\varrho\varphi\Big\}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$

und unter Beachtung der Orthogonalität der Kugelfunktionen:

$$(111)\quad {}^{2\sigma,\varkappa}\mathsf{M}^{\nu}_{2n}(\bar{\omega};\omega) = \sum_s\sum_t \frac{2}{4s+1}\frac{(2s+2t)!}{(2s-2t)!}\,{}^{2\sigma,\varkappa}A^{2t}_{2s}(\bar{\omega})\,{}^{2n,\nu}A^{2t}_{2s}(\omega).$$

Damit ist die gesuchte Reihenentwicklung hergestellt.

Die entsprechenden Koeffizienten für die Entwicklung der Funktionen $S_{\varkappa,\sigma}(\vartheta,\varphi;\bar{\omega})$ usw. nach den $S_{n,\nu}(\vartheta,\varphi;\omega)$ usw. nennen wir ${}^{m,\sigma}\mathsf{N}^{\lambda}_{\varkappa}(\bar{\omega};\omega)$; ${}^{m,\sigma}\Xi^{\lambda}_{\varkappa}(\bar{\omega};\omega)$; ${}^{m,\sigma}\mathsf{O}^{\lambda}_{\varkappa}(\bar{\omega};\omega)$.

§ 14. Fälle der Ausartung

In den bisherigen Entwicklungen hatten wir über den speziellen Wert des Moduls k nur die notwendige Voraussetzung gemacht, daß er kleiner als 1 ist. Hier werden wir die spezielle Annahme machen, daß der Wert des Moduls k

entweder Null oder 1 ist. Dabei wird sich zeigen, daß sich in den Formeln große Vereinfachungen anbringen lassen, so daß diese Fälle auch numerisch unschwer diskutiert werden können. Wir nehmen zunächst an, k sei gleich Null.

$k = 0$ bzw. $k' = 1$ bedeutet nach (4), daß die Größen p und q einander gleich werden. Geometrisch heißt dies, daß die beiden kleineren Achsen der Ellipsoide übereinstimmen, so daß diese in ein gestrecktes Rotationsellipsoid ausarten. Aus der Gleichung $k^2 sn^2 u + dn^2 u = 1$ entnehmen wir, daß für $k = 0$ $dn^2 u$ den Wert 1 annimmt, und dies in die Differentialgleichung (11) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{d^2 f}{d\varphi^2} - (\omega^2 + H + E) \cdot f = 0 . \tag{112}$$

Dies aber ist nichts anderes als die Differentialgleichung für die trigonometischen Funktionen. Die Forderung der Eindeutigkeit im Raume verlangt, daß

$$\omega^2 + H + E = \nu^2 \tag{113}$$

wird, wo ν eine ganze Zahl bedeutet.

Dies Ergebnis befriedigt einerseits, nimmt andererseits auch Wunder. Denn die Differentialgleichung (11) galt für alle drei Koordinaten α, β, γ, und es ist ersichtlich, daß ein Produkt aus drei trigonometrischen Funktionen nicht ein Integral der Schwingungsgleichung in rotationselliptischen Koordinaten sein kann. Hier zeigt sich nun die Bedeutung der Tatsache, daß α, β, γ auf drei ganz verschiedene Intervalle beschränkt werden mußten. Auf S. 619 hatten wir bereits darauf hingewiesen, daß wir auch reelle Koordinaten einführen könnten, allerdings unter Aufgabe der bemerkenswerten Symmetrie. Hier aber brauchen wir die Asymmetrie, und deshalb soll die damals angedeutete Transformation hier durchgeführt werden.

Wir hatten auf S. 619 für γ das Intervall

$$-K < \gamma < -K + 2iK'$$

festgestellt. Zunächst bilden wir die Mitte dieses Intervalles auf den Nullpunkt ab, indem wir setzen: $\gamma' = \gamma + K - iK'$ Für γ' ist das Intervall rein imaginär, so daß wir jetzt durch die imaginäre Transformation von Jakobi[1]) auf ein rein reelles Intervall kommen. Es ist nämlich:

1) Whittaker, Watson, a. a. O. S. 505.

$$dn(\gamma' - K + iK';\ k) = +i \cdot k' \cdot \frac{sn(\gamma';\ k)}{cn(\gamma';\ k)};$$
$$sn(i\eta;\ k) = i \cdot \frac{sn(\eta;\ k')}{cn(\eta;\ k')}.$$

Daraus folgt dann für beliebige Werte von k der Übergang von $dn(\gamma, k)$ in $-k'sn(\eta, k')$, wo für η das Intervall $-K' < \eta < +K'$ gefunden wird. Die Differentialgleichung (11) nimmt daher jetzt folgende Gestalt an:

$$\frac{d^2f}{d\eta^2} + (\omega^2 k'^4 sn^4(\eta;\ k') + Ek'^2 sn^2(\eta;\ k') + H)f = 0.$$

Hier können wir nun den Übergang vornehmen, indem wir k' gleich 1 setzen. Es ist nun zu beachten, daß $sn(\eta; k')$ die zu

$$\eta = \int_0^y \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k'^2t^2)}}$$

inverse Funktion ist; diese aber geht für $k' = 1$ in den Area $\mathfrak{Tg}\, y$ über, so daß wir jetzt die folgende Differentialgleichung erhalten:

$$\frac{d^2f}{d\eta^2} + (\omega^2 \mathfrak{Tg}^4\eta + E\mathfrak{Tg}^2\eta + H)\cdot f = 0. \tag{114}$$

Die Viertelperiode K' läßt sich als Funktion des Moduls k' als hypergeometrische Reihe darstellen. Es ist[1]):

$$K' = \frac{\pi}{2} \cdot F(\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2};\ 1;\ k'^2).$$

(Übrigens gilt die gleiche Beziehung für K und k.) Die hypergeometrische Reihe ist innerhalb des Einheitskreises überall endlich, wächst aber mit Annäherung an diesen über alle Grenzen. Für $k' = 1$ ist daher $K' = \infty$ und das Intervall für η ist daher $-\infty \leqq \eta \leqq +\infty$.

Man sieht übrigens auch leicht auf dem gleichen Wege, daß K für $k = 0$ den Wert $\pi/2$ annimmt, und dies beweist, daß die Koordinate β für $k = 0$ in das Azimut φ übergeht.

Da der Wert von $\mathfrak{Tg}\,\eta$ innerhalb des betrachteten Intervalles reell ist und zwischen -1 und 1 liegt, so kann man die Transformation

$$\mathfrak{Tg}\,\eta = \cos\vartheta$$

1) Whittaker, Watson, a. a. O. S. 501.

durchführen. Bezeichnen wir $\cos\vartheta$ mit x, so können wir die Differentialgleichung (114) in folgende Form bringen:

$$(1-x^2)^2\frac{d^2f}{dx^2}-2x(1-x^2)\frac{df}{dx}+[\omega^2x^4+Ex^2+H]\cdot f=0.$$

Ersetzen wir schließlich noch die Größe H durch E und ν [nach (113)], so ergibt sich die Gleichung, an die wir in diesem Paragraphen anzuknüpfen haben:

$$(115)\quad (1-x^2)\frac{d^2f}{dx^2}-2x\frac{df}{dx}-\left[\omega^2(1+x^2)+E+\frac{\nu^2}{1-x^2}\right]\cdot f=0.$$

Lassen wir in dieser ω gegen Null gehen, so erhalten wir aus (115) die Differentialgleichung der Zugeordneten der Kugelfunktionen.

Um nun auch für die Koordinate α den entsprechenden Übergang zu finden, erinnern wir uns daran, daß der Mittelpunkt des Intervalles für γ vom Anfangspunkt des Intervalles für α um den Betrag $K+iK'$ entfernt war, daß andererseits für $k=0$ $K=\frac{\pi}{2}$ und $K'=\infty$ unendlich wird. Daher wird $dn(\eta+K+iK')$ für $k=0$ in den Ausdruck $\lim\limits_{A\to\infty}\mathfrak{Cot}(\eta+A)$ übergehen; dieser aber ist gleich $e^{-2\eta}$. Doch empfiehlt es sich, die Transformation

$$e^{-2\eta}=\mathfrak{Cof}\,\alpha$$

durchzuführen, weil wir dann durch die Gleichung (115) das gesamte Problem beherrschen. Für das gestreckte Rotationsellipsoid gehen dann die Gleichungen (7) in folgende Form über:

$$(116)\quad \begin{cases} x=q\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\cos\vartheta; \quad y=q\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\sin\vartheta\cos\varphi; \\ z=q\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\sin\vartheta\sin\varphi. \end{cases}$$

Von den drei Kernen (20) und (20a) gehen zwei ineinander über, wenn wir $k=0$ setzen, und wir erhalten:

$$(117)\quad \begin{cases} K_1(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)=K_3(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)=e^{i\omega\cos\vartheta\cos\vartheta_0}; \\ K_2(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)=e^{-\omega\sin\vartheta\sin\vartheta_0\cos(\varphi-\varphi_0)}. \end{cases}$$

Der Kern (53) nimmt für diesen Grenzfall die Form

$$(118)\quad K_4(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)=\sin\vartheta\sin\varphi\sin\vartheta_0\sin\varphi_0\,e^{i\omega\cos\vartheta\cos\vartheta_0}$$

an. Schließlich ist auch leicht zu zeigen, daß der Kern

$$(119)\quad K_5(\vartheta,\varphi;\vartheta_0,\varphi_0)=\sin^n\vartheta\sin n\varphi\sin^n\vartheta_0\sin n\varphi_0\,e^{i\omega\cos\vartheta\cos\vartheta_0}$$

Eigenfunktionen hat, die der Differentialgleichung (13) genügen, wenn man in ihr $k=0$ setzt.

Die Integrale der Differentialgleichung (115) müssen sich, wie wir bemerkten, für $\omega = 0$ auf die Zugeordneten der Kugelfunktionen $P_n^\nu(x)$ reduzieren. Wir werden diese Integrale mit $p e_n^\nu(x)$ bezeichnen und ihnen dieselben Indizes geben wie der Zugeordneten, auf die sie sich reduzieren, wenn ω Null wird. Nun ist andererseits sicher z. B. $p e_{2n}^{2\nu}(\cos\vartheta)\cos 2\nu\varphi$ ein Integral der Differentialgleichung (13), wenn wir in ihr $k = 0$ setzen. Als solches aber bezeichnen wir es mit $R_{2n,\sigma}(\vartheta,\varphi)$. Der erste Index der Funktion $R(\vartheta,\varphi)$ stimmt mit dem unteren Index von $p e_{2n}^{2\nu}(x)$ überein; es fragt sich nur, in welcher Beziehung der obere Index 2ν von $p e_{2n}^{2\nu}(x)$ und der zweite Index σ von $R_{2n,\sigma}(\vartheta,\varphi)$ zueinander stehen. Dazu beachte man, daß der Index σ von $R_{2n,\sigma}(\vartheta,\varphi)$ angab, zu welcher der nach der Größe geordneten Wurzeln der Säkulargleichung (79a) die Funktion $R_{2n,\sigma}(\vartheta,\varphi)$ gehörte. Setzen wir nun in der Säkulargleichung $k = 0$, so reduziert sie sich auf eine Form, in der nur die Diagonalglieder von Null verschieden sind. Die Säkulargleichung nimmt daher die Form

$$\prod_{\varrho=0}^{n}(\vartheta_\varrho + \varepsilon_1 p_\varrho) = 0$$

an, so daß die Wurzeln dieser Gleichungen gegeben sind durch

$$\varepsilon_1^{(\varrho)} = -\frac{\vartheta_\varrho}{p_\varrho}.$$

Andererseits sieht man sofort, daß zu der Funktion

$$p e_{2n}^{2\nu}(\cos\vartheta)\cos 2\nu\varphi$$

die Wurzel $\varepsilon_1^{(\nu)}$ gehört, so daß nur noch zu entscheiden ist, welche Reihenfolge die $\varepsilon_1^{(\nu)}$ annehmen, wenn man sie der Größe nach ordnet. Dies aber ist leicht zu entscheiden, wenn man beachtet, daß für $k = 0$ die Größen ϑ_ϱ den Wert

$$\pi \cdot \frac{(2n+2\varrho)!}{(2n-2\varrho)!}\,\frac{2(8n^3 - 8\nu^3 + 4n - 1)}{(16n^2-1)(4n+3)}$$

die Größen p_ϱ den Wert $\frac{2\pi}{4n+1}\cdot\frac{(2n+2\varrho)!}{(2n-2\varrho)!}$ annehmen [nach S. 664, 669 und den Gleichungen (60) und (72)]. So erhalten wir nämlich:

$$\varepsilon_1^{(\varrho)} = -\frac{1}{(4n-1)(4n+3)}\cdot(8n^3 - 8\nu^3 + 4n - 1)$$

und der Wert dieser Größe wird mit wachsendem ν immer größer, da ja immer $n \geqq \nu$ ist. Dadurch ist gezeigt, daß die natürliche Ordnung der ε_1, d. h. die nach den oberen Indizes der Funktionen $p e_{2n}^{2\nu}(x)$ zugleich auch die Ordnung nach der Größe ist, und daraus folgt dann sofort die gesuchte Beziehung zwischen dem zweiten Index der Funktion $R_{2n,\sigma}(\vartheta, \varphi)$ und dem oberen Index der Funktion $p e_{2n}^{2\nu}(x)$:

$$p e_{2n}^{2\nu}(\cos\vartheta)\cos 2\nu\varphi = R_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi). \tag{120}$$

Analoges gilt auch für die anderen Funktionstypen:

$$\begin{cases} p e_{2n+1}^{2\nu}(\cos\vartheta)\cos 2\nu\varphi = R_{2n+1,\nu}(\vartheta,\varphi); \\ p e_{2n}^{2\nu+1}(\cos\vartheta)\cos(2\nu+1)\varphi = S_{2n,\nu}(\vartheta,\varphi) \text{ usw.} \end{cases} \tag{120a}$$

Wir wenden uns nunmehr den Integralgleichungen zu. Man sieht sofort, daß der Kern $e^{i\omega\cos\vartheta\cos\vartheta_0}$ nur die Funktionen $R_{n,0}(\vartheta,\varphi) = p e_n^0(\cos\vartheta)$ zu Eigenfunktionen haben kann, weil dies die einzigen sind, die von φ unabhängig sind. Für die $p e_n^0(x)$ finden wir also die Integralgleichung:

$$p e_n^0(x) = \lambda_n \int_{-1}^{+1} e^{i\omega xy} p e_n^0(y)\, dy. \tag{121}$$

Schreiten wir nun zur Berechnung z. B. der Funktion $p e_0^0(x)$, d. h. derjenigen, die sich für $\omega = 0$ auf die Kugelfunktion $P_0(x) = 1$ reduziert. Wir setzen also an

$$p e_0^0(x) = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\infty} A_{2\sigma} P_{2\sigma}(x),$$

wo die $A_{2\sigma}$ Potenzreihen in ω ohne konstantes Glied sind. Mit diesem Ansatz finden wir sehr leicht:

$$A_{2\sigma} = (-1)^{\sigma}(4\sigma+1)\lambda_0 \int_{-1}^{+1} \psi_{2\sigma}(\omega y)\, p e_0^0(y)\, dy. \tag{122}$$

Ferner ergibt sich aus der Gleichung

$$p e_0^0(0) = \lambda_0 \int_{-1}^{+1} \left\{1 + \sum_{\sigma=1}^{\infty} A_{2\sigma} P_{2\sigma}(y)\right\} dy$$

der Eigenwert λ_0:

$$\lambda_0 = \frac{1}{2} p e_0^0(0) = \frac{1}{2} + \sum_{\sigma=1}^{\infty} \frac{A_{2\sigma}}{2} P_{2\sigma}(0), \tag{123}$$

oder da

$$P_{2\sigma}(0) = (-1)^\sigma \frac{(2\sigma)!}{2^{2\sigma}\,\sigma!\,\sigma!}$$

ist:

$$\lambda_0 = \frac{1}{2} + \sum_{\sigma=1}^{\infty} (-1)^\sigma \frac{A_{2\sigma}(2\sigma)!}{2^{2\sigma+1}\,\sigma!\,\sigma!}.$$

Da nun die Funktion $\psi_{2\sigma}$ als kleinste Potenz von ω die Potenz $\omega^{2\sigma}$ hat, so werden wir schließen, daß auch die gesuchten Koeffizienten $A_{2\sigma}$ als kleinste Potenz von ω die Größe $\omega^{2\sigma}$ haben, und wir machen den Ansatz:

$$A_{2\sigma} = \omega^{2\sigma}(a_{2\sigma} + b_{2\sigma}\omega^2 + c_{2\sigma}\omega^4 + \ldots),$$

indem wir Potenzen von höherer als der $(2\sigma + 4)$. Ordnung unterdrücken. Weiter werden wir in (121) λ_0; $\psi_{2\sigma}(\omega y)$ und $p e_0^0(y)$ durch ihre ersten drei Glieder annähern und erhalten so:

$$\begin{aligned}
&\frac{(-1)^\sigma \omega^{2\sigma}(a_{2\sigma} + b_{2\sigma}\omega^2 + c_{2\sigma}\omega^4)}{\sqrt{\pi}(4\sigma+1)} \\
&= \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4}(a_2\omega^2 + b_2\omega^4 + c_2\omega^6) + \frac{3}{16}(a_4\omega^4 + b_4\omega^6 \ldots)\right] \\
&\cdot \int_{-1}^{+1} \left\{ \frac{\omega^{2\sigma} y^{2\sigma}}{2^{2\sigma+1}\,\Pi(2\sigma+\frac{1}{2})} - \frac{\omega^{2\sigma+2} y^{2\sigma+2}}{2^{2\sigma+3}\,\Pi(2\sigma+\frac{1}{2})} \right. \\
&\left. + \frac{\omega^{2\sigma+4} y^{2\sigma+4}}{2^{2\sigma+6}\,\Pi(2\sigma+\frac{1}{2})} \right\} \{1 + [a_2\omega^2 + b_2\omega^4 + c_2\omega^6] P_2(y) \\
&+ [a_4\omega^4 + b_4\omega^6 + \ldots] P_4(y)\}\, dy.
\end{aligned} \tag{124}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich dann in verhältnismäßig einfacher Weise die Koeffizienten $a_{2\sigma}$; $b_{2\sigma}$; $c_{2\sigma}$ ausrechnen; denn die Gleichung (124) besagt natürlich, daß die Koeffizienten gleicher Potenzen von ω auf beiden Seiten gleich sein müssen. Um diese Vergleichung durchzuführen, brauchen wir nur noch die folgenden Formeln, unter denen auch die ist, die man zur Berechnung der $p e_{2n+1}^0(x)$ mit ungeradem Index gebraucht:

$$(125)\quad \begin{cases} \int_{-1}^{+1} y^{2p} P_{2k}(y)\,dy = \begin{cases} 0 \text{ wenn } p < k \\ \sqrt{\pi}\,\dfrac{(2p)!}{2^{2p}(p-k)!\;\Pi(p+k+\frac{1}{2})} \text{ sonst.} \end{cases} \\ \int_{-1}^{+1} y^{2p+1} P_{2k+1}(y)\,dy = \begin{cases} 0 \text{ wenn } p < k \\ \sqrt{\pi}\,\dfrac{(2p+1)!}{2^{2p+1}(p-k)!\;\Pi(p+k+\frac{1}{2})} \text{ sonst.} \end{cases} \end{cases}$$

Die Richtigkeit dieser Formeln beweist man, indem man in der Gleichung

$$2i^n \psi_n(\varrho) = \int_{-1}^{+1} e^{i\varrho z} P_n(z)\,dz$$

beide Seiten durch ihre nach Potenzen von ϱ fortschreitenden Reihen ersetzt und dann die Koeffizienten gleicher Potenzen von ϱ gleichsetzt.

Ganz ähnlich verfährt man zur Berechnung der Funktion $p e_n^0(x)$. Diese reduziert sich definitionsgemäß auf die Kugelfunktion $P_n(x)$, wenn man $\omega = 0$ setzt. Daher ist also in der nach Kugelfunktionen fortschreitenden Reihe nicht mehr A_0 sondern A_n gleich 1 zu setzen. Dann gestaltet sich die Berechnung des Eigenwertes λ_n in folgender Weise: Man bilde die Funktion

$$\Phi_n(x) = \sum_{\sigma=0}^{m} (-1)^\sigma \frac{(2n-2\sigma)!}{2^n \cdot \sigma!\,(n-\sigma)!\,(n-2\sigma)!} \left(\frac{1}{i\omega}\right)^{n-2\sigma} \frac{d^{n-2\sigma}\, p e_n^0(x)}{dx^{n-2\sigma}};$$

$m = \frac{1}{2}n$ oder $\frac{1}{2}(n-1)$, je nachdem n gerade oder ungerade. Da

$$P_n(x) = \sum_{\sigma=0}^{m} (-1)^\sigma \frac{(2n-2\sigma)!}{2^n \cdot \sigma!\,(n-\sigma)!\,(n-2\sigma)!}\, x^{n-2\sigma}$$

ist, läßt diese Funktion sich folgendermaßen darstellen:

$$\Phi_n(x) = \lambda_n \int_{-1}^{+1} e^{i\omega x y}\, P_n(y)\, p e_n^0(y)\,dy.$$

Setzen wir jetzt $x = 0$, so erhalten wir wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen:

$$\lambda_n = (n + \tfrac{1}{2})\,\Phi_n(0).$$

Im übrigen vollzieht sich die Rechnung in der gleichen Weise.

Als Beispiel einer auf diesem Wege gewonnenen Eigenfunktion führen wir an

$$(126)\quad \begin{cases} p e_0^0(x) = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\infty} \frac{(-1)^\sigma (4\sigma+1)\sqrt{\pi}}{2^{2\sigma+1}(2\sigma+1)} \cdot \left\{ \frac{\omega^{2\sigma}}{\Pi(2\sigma+\frac{1}{2})} - \frac{\sigma \cdot \omega^{2\sigma+2}}{3^2 \cdot \Pi(2\sigma+\frac{1}{2})} \right. \\ \left. + \frac{(1296\cdot 8\cdot\sigma^5 + 6778\cdot 8\cdot\sigma^4 - 9117\cdot 4\cdot\sigma^3 - 24663\cdot\sigma^2 - 16065\cdot\sigma)\,\omega^{2\sigma+4}}{2^2\cdot 3^2\cdot 5^2\cdot 7\cdot(2\sigma+3)(2\sigma+5)\,\Pi(2\sigma+\frac{1}{2})} + \dots \right\} \\ \cdot P_{2\sigma}(x). \end{cases}$$

Die Berechnung der Funktionen $p e_n^\nu(x)$ gelingt mit Hilfe des Kernes:

$$e^{-\omega \sin\vartheta \sin\vartheta_0 \cos(\varphi-\varphi_0)}.$$

Aus der Integralgleichung

$$p e_n^\nu(x)\cos\nu\varphi = \lambda_n^\nu \int_{-1}^{+1}\int_0^{2\pi} e^{-\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2}\cos(\varphi-\varphi_0)} \cdot p e_n^\nu(y)\cos\nu\varphi_0\, dy\, d\varphi_0$$

folgt, wenn man die Integration über φ_0 ausführt und dann noch durch $\cos\nu\varphi$ dividiert:

$$(127)\qquad p e_n^\nu(x) = \tilde{\lambda}_n^\nu \int_{-1}^{+1} J_\nu(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2})\, p e_n^\nu(y)\, dy\,.$$

$$\tilde{\lambda}_n^\nu = 2\pi i^\nu \lambda_n^\nu.$$

Um diese Integralgleichung in der gleichen Weise zu behandeln wie die Gleichung (121), brauchen wir vor allem die Entwicklung des Kernes $J_\nu(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2})$ nach den Zugeordneten $P_n^\nu(x)$, wo oberer Index der Kugelfunktion und Index der Zylinderfunktion übereinstimmen. Es handelt sich also um eine Entwicklung bei unveränderlichem oberen Index der Zugeordneten. Die Koeffizienten einer solchen Entwicklung finden wir durch das Integral

$$\frac{2}{2n+1}\,\frac{(n+\nu)!}{(n-\nu)!}\int_{-1}^{+1} f(x)\, P_n^\nu(x)\, dx,$$

wo $f(x)$ die zu entwickelnde Funktion bedeutet. Auf unseren Fall angewandt, gelangen wir zu dem Integral

$$\int_{-1}^{+1} J_\nu(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2})\, P_n^\nu(x)\, dx,$$

dies aber haben wir — sogar in einer Verallgemeinerung — zu berechnen gelernt [Gleichung (30), in der $s = 0$ zu setzen ist]. Wir können die eben angewandte Methode auch hier benutzen, so daß sich eine nochmalige explizite Darstellung erübrigt. Wir brauchen zur Durchführung der Rechnung die Formeln:

$$
(128)\quad
\begin{cases}
J_{2m+1}(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2}) \\
= -\sum_{\sigma=m}^{\infty} \frac{(2\sigma-2m)!\,(2\sigma+\frac{3}{2})}{2^{2\sigma}(\sigma-m)!\,(\sigma+m+1)!}\,\psi_{2\sigma+1}(i\omega\sqrt{1-y^2})\,P_{2\sigma+1}^{2m+1}(x) \\
J_{2m}(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2}) \\
= \sum_{\sigma=m}^{\infty} \frac{(2\sigma-2m)!\,(2\sigma+\frac{1}{2})}{2^{2\sigma-1}(\sigma-m)!\,(\sigma+m)!}\,\psi_{2\sigma}(i\omega\sqrt{1-y^2})\,P_{2\sigma}^{2m}(x) \\
\int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2}^{2k}\,P_{2n}^{2m}(x)\,dx \\
= \frac{(k-m)!\,(k+m)!\,(2n+2m)!\,\sqrt{\pi}}{2^{2n}(n+m)!\,(n-m)!\,(k-n)!\,\Pi(k+n+\frac{1}{2})} \quad \text{wenn } k \geqq n \\
\int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2}^{2k+1}\,P_{2n+1}^{2m+1}(x)\,dx \\
= \frac{(k-m)!\,(k+m+1)!\,(2n+2m+2)!\,\sqrt{\pi}}{2^{2n+1}(n+m+1)!\,(n-m)!\,(k-n)!\,\Pi(k+n+\frac{3}{2})} \quad \text{wenn } k \geqq n
\end{cases}
$$

wenn $m \leqq k < n$ ist, sind die beiden letzten Integrale Null. Wir erhalten auf diesem Wege z. B.:

$$
(129)\quad
\begin{cases}
p e_1^1(x) = \sqrt{\pi} \sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^{\sigma} \\
\cdot \Big\{ \frac{3\omega^{2\sigma}}{2^{2\sigma+3}\,\Pi(2\sigma+\frac{1}{2})(\sigma+\frac{1}{2})(\sigma+\frac{3}{2})} - \frac{9\omega^{2\sigma+2}\cdot\sigma(4\sigma+3)\cdot}{5^3\cdot 2^{2\sigma+4}\,\Pi(2\sigma+\frac{5}{2})(\sigma+\frac{1}{2})(\sigma+\frac{3}{2})} \\
+ \frac{\omega^{2\sigma+4}(4\sigma+3)\cdot\sigma\cdot(1024944\cdot\sigma^3+6203016\cdot\sigma^2+179925\cdot\sigma+397560)}{2^{2\sigma+7}\cdot 5^4\,\Pi(2\sigma+\frac{7}{2})(\sigma+\frac{1}{2})(\sigma+\frac{3}{2})(\sigma+\frac{5}{2})(\sigma+\frac{7}{2})} \\
+ \dots \Big\}\, P_{2\sigma+1}^1(x)\,.
\end{cases}
$$

Durch die Integralgleichung (127) erhalten wir nur diejenigen der $p e_n^r(x)$, bei denen die Differenz zwischen dem unteren und dem oberen Index eine gerade Zahl ist. Zur Berechnung der noch fehlenden benutzt man z. B. den Kern

$$x \cdot y \cdot J_{\nu}(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2}) \tag{130}$$

oder auch einen der Kerne (119).

Zur Auswertung des eben genannten Kernes brauchen wir Formeln, die den Gleichungen (128) analog sind. Diese lassen sich leicht aus den Gleichungen (128) herstellen, wenn man die Gleichung (60) auf S. 657 beachtet. Wir führen nur eine der so zu gewinnenden Formeln hier an:

$$\left\{\begin{aligned} &x \cdot y \cdot J_{2m+1}(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2}) \\ &= \frac{iy}{\omega\sqrt{1-y^2}} \sum_{\sigma=m}^{\infty} \frac{(2\sigma-2m+1)!\,(2\sigma+\frac{5}{2})}{2^{2\sigma}(\sigma-m)!\,(\sigma+m+1)!} \\ &\qquad \cdot \psi_{2\sigma+2}(i\omega\sqrt{1-y^2})\, P^{2m+1}_{2\sigma+2}(x). \end{aligned}\right. \tag{131}$$

Bei Betrachtung der Formel (129) könnte man über die in dem dritten Summanden auftretenden sehr großen Zahlen erstaunt sein und Zweifel an der Konvergenz hegen. Es sei daher hier eingeschaltet, daß c_3 von der Größenordnung $\frac{1}{15}$ ist, während bereits c_5 kleiner als $4 \cdot 10^{-5}$ ist.

Die Funktionen $pe_n^{\nu}(x)$ gestatten nicht nur eine Entwicklung nach Kugelfunktionen bzw. nach den Zugeordneten, sondern auch nach den Zylinderfunktionen $\psi_n(\omega x)$. Diese Reihenentwicklung ist der vollkommen analog, die wir für die Funktionen $R^{(1)}_{n,\nu}(\alpha)$ usf. im Paragraphen 11 gefunden haben. Wir wollen die Entwicklung nach Zylinderfunktionen für die $pe_n^0(x)$ kurz ableiten. Dazu setzen wir in die Integralgleichung (121) unter dem Integralzeichen für $pe_n^0(y)$ die bereits gefundene Entwicklung nach Kugelfunktionen an. Auch entwickeln wir den Kern nach Kugelfunktionen der Variablen y und integrieren dann gliedweise. So ergibt sich, wie man leicht nachrechnet:

$$\left\{\begin{aligned} &pe^0_{2n}(x) = 2\lambda_{2n} \sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^{\sigma} A_{2\sigma}\, \psi_{2\sigma}(\omega x); \\ &pe^0_{2n+1}(x) = 2i\lambda_{2n+1} \sum_{\sigma=0}^{\infty} (-1)^{\sigma} A_{2\sigma+1}\, \psi_{2\sigma+1}(\omega x); \end{aligned}\right. \tag{132}$$

wo die Koeffizienten A_s die gleichen sind, die auch bei der Entwicklung nach den Kugelfunktionen auftreten. Ferner gibt es Entwicklungen nach den ψ-Funktionen mit dem Argument

$i\omega\sqrt{1-x^2}$. Um diese zu erhalten, würde man die Kerne $J_\nu(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2})$ bzw. $x\cdot y\cdot J_\nu(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2})$ benutzen, und um die $pe_n^\nu(x)$ nach den ψ-Funktionen mit dem Argument ωx zu entwickeln, verwendet man die aus (119) folgenden Kerne $(\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2})^\nu e^{i\omega xy}$. Diese ergeben die gesuchten Reihenentwicklungen, in denen jede Zylinderfunktion noch mit dem Faktor $\left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{x}\right)^\nu$ multipliziert ist.

In analoger Weise wie im Paragraphen 13 zeigt man dann, daß man zu Funktionen der zweiten Art gelangt, wenn man die Zylinderfunktionen ψ_n durch die Funktionen Ψ_n ersetzt. Wir erhalten so Reihen, die genau wie früher überall außerhalb des Einheitskreises konvergieren und durch Summation in den Einheitskreis hinein analytisch fortgesetzt werden können. Diese Funktionen haben in den Punkten 1 und -1 einen Pol. Wir bezeichnen sie mit $qe_n^\nu(x)$. Den im Paragraphen 13 durch Summation gewonnenen Integraldarstellungen für die allgemeineren Funktionen können wir hier die folgenden Ausdrücke an die Seite stellen:

$$(133)\qquad qe_n^\nu(x) = \text{const.}\,\sqrt{1-x^2}^\nu \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-y^2}^\nu \frac{\Psi_\nu[\omega(x-y)]}{[\omega(x-y)]^\nu} pe_n^\nu(y)\,dy.$$

Die nach Zylinderfunktionen fortschreitenden Reihen werden wir im folgenden immer dann benutzen, wenn das Argument der Funktionen $pe_n^\nu(x)$ größer als 1 ist. Denn die Zylinderfunktionen sind auch für unendlich große reelle Werte ihres Argumentes noch endlich, so daß die mit ihnen gebildeten Reihen auch noch für unendlich großes Argument die Diskussion über das Verhalten der Funktionen $pe_n^\nu(x)$ gestatten.

Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß ein Teil der in diesem Paragraphen abgeleiteten Ergebnisse bereits von Abraham und in größerer Allgemeinheit von Niven[1]), allerdings auf einem ganz anderen Wege gefunden worden sind, wie wir auch kurz in der Einleitung andeuteten.

Ein Integral der Schwingungsgleichung ist nach den jetzt angestellten Überlegungen das Produkt

$$(134)\qquad pe_n^m(\mathfrak{Cof}\,\eta)\,pe_n^m(\cos\vartheta)\cos m\varphi\,.$$

1) Vgl. die Literaturangaben auf S. 609 und 610.

Dabei denken wir uns die Funktion $pe_n^m(\mathfrak{Cof}\,\eta)$ durch ihre nach Zylinderfunktionen fortschreitende Reihe, die Funktion $pe_n^m(\cos\vartheta)$ durch die Kugelfunktionsreihe dargestellt. Wir fragen, was aus dem Produkt wird, wenn wir vom Rotationsellipsoid zur Kugel übergehen, d. h. wenn wir in $\omega = \frac{q \cdot \nu}{c}$ die Größe q gegen Null gehen lassen. Offenbar wird dann auch ω gleich Null, und damit verschwinden in der Reihe nach Kugelfunktionen alle Koeffizienten A_σ^m bis auf einen A_n^m, der für $\omega = 0$ gleich 1 wird. Das Produkt $pe_n^m(\cos\vartheta)\cos m\psi$ geht daher in die Kugelflächenfunktion $P_n^m(\cos\vartheta)\cos m\varphi$ über. Nicht ganz so einfach ist zu entscheiden, was aus der Zylinderfunktionsreihe wird. Zwar reduziert auch sie sich auf ein einziges Glied, da ja die Entwicklungskoeffizienten die gleichen sind wie in den Kugelfunktionsreihen. Es bleibt somit von dieser Funktion nur $\psi_n(\omega\,\mathfrak{Cof}\,\eta)$, doch steht jetzt auch im Argument die gegen Null gehende Größe ω, so daß untersucht werden muß, was $\lim\limits_{q\to 0}\left(\frac{\nu q}{c}\,\mathfrak{Cof}\,\eta\right)$ bedeutet. Man beachte dazu, daß q gewissermaßen das natürliche Längenmaß ist und η das Ergebnis einer Messung mit diesem. Wird das Maß kleiner, so wird natürlich das Messungsergebnis größer, d. h. η wächst, wenn q gegen Null geht, über alle Grenzen. Andererseits rechnet man aus (116) leicht nach, daß

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = q \cdot \sqrt{\mathfrak{Cof}^2\eta - \cos^2\vartheta}$$

ist. Für sehr große Werte von η unterscheidet sich daher $q\,\mathfrak{Cof}\,\eta$ beliebig wenig von der Größe r, der Entfernung eines Punktes vom Nullpunkt des Koordinatensystems, so daß sich ergibt: $\lim\limits_{q\to 0}\left(\frac{\nu q}{c}\,\mathfrak{Cof}\,\eta\right) = \frac{\nu r}{c}$. Damit finden wir also durch Grenzübergang aus dem gestreckten Rotationsellipsoid ein Integral der Schwingungsgleichung für Polarkoordinaten:

$$\psi_n\left(\tfrac{\nu}{c}r\right) P_n^m(\cos\vartheta)\cos m\varphi\,.$$

Dies aber sind in der Tat die für diesen Spezialfall bekannten Integrale.

Der andere Grenzfall, $k = 1$, ist ohne weitere Überlegung auf den eben behandelten zurückführbar. Dazu betrachten

wir eine feste Ebene im Raume, die wir zur xy-Ebene machen. In ihr zeichnen wir eine Ellipse, deren große Achse mit der x-Achse und deren kleine Achse mit der y-Achse zusammenfällt. Ist q der Abstand eines Brennpunktes vom Mittelpunkt der Ellipse, so kann man, wie Sieger[1]) zeigte, x und y ausdrücken durch die folgenden elliptischen Koordinaten:

$$x = q \mathfrak{Cof}\eta \cos\vartheta; \quad y = q \mathfrak{Sin}\eta \sin\vartheta.$$

Dreht man jetzt die Ellipse um die x-Achse, so kann man in der Ebene senkrecht zu dieser ein Azimut φ einführen, mit dessen Hilfe sich die rechtwinkligen Raumkoordinaten x, y, z gerade gemäß den Gleichungen (116) berechnen lassen. In der Tat ist bei der Drehung der Ellipse ein gestrecktes Rotationsellipsoid beschrieben worden. Anders wird aber die Sache, wenn wir die Drehung um die y-Achse ausführen. Hier wird ein abgeplattetes Rotationsellipsoid beschrieben, und die diesem entsprechenden Koordinaten sind die folgenden:

$$y = q \mathfrak{Sin}\eta \sin\vartheta; \quad x = q \mathfrak{Cof}\eta \cos\vartheta \cos\varphi; \quad z = q \mathfrak{Cof}\eta \cos\vartheta \sin\varphi$$

oder, wenn man die x-Achse als Drehachse benutzt:

$$\text{(116a)} \quad \begin{cases} x = q \mathfrak{Sin}\eta \sin\vartheta; & y = q \mathfrak{Cof}\eta \cos\vartheta \cos\varphi; \\ & z = q \mathfrak{Cof}\eta \cos\vartheta \sin\varphi. \end{cases}$$

Gleichung (116) und (116a) können zu einer zusammengefaßt werden, durch folgende Gleichung:

$$\text{(116b)} \quad \begin{cases} x = q \cos a \cos\Theta; & y = -iq \sin a \sin\Theta \cos\varphi; \\ & z = -iq \sin a \sin\Theta \sin\varphi. \end{cases}$$

Im Falle des gestreckten Rotationsellipsoides läuft dann a von 0 bis $i\infty$, Θ aber von 0 bis π, im anderen Falle läuft a von $\frac{\pi}{2}$ bis $\frac{\pi}{2} + i\infty$ und Θ von $-\frac{\pi}{2}$ bis $\frac{\pi}{2}$, während die Größen q durch iq zu ersetzen sind.

Wir haben hiermit das Eigenwertproblem, das an die Schwingungsgleichung anknüpft, vollständig durchgeführt und sind jetzt in der Lage, das physikalische Beugungsproblem in Angriff zu nehmen.

1) B. Sieger, Ann. d. Phys. 27. S. 567. 1908.

Zusammenfassung des mathematischen Teiles

Im § 1 werden zunächst in der bekannten Weise die elliptischen Koordinaten λ, μ, ν eingeführt. Von diesen geht man über zu einer anderen Art elliptischer Koordinaten, die physikalisch als Potentiale der Flächen zweiten Grades gedeutet werden können, die also der Laplaceschen Differentialgleichung genügen. Die Umrechnungsformeln der kartesischen Koordinaten auf diese wird gegeben. Dann wird (§ 2) die Form angegeben, die die Schwingungsgleichung in diesen Koordinaten annimmt. Wir suchen spezielle Integrale der Schwingungsgleichung, die ein Produkt dreier einfacher Funktionen sind; jede dieser Funktionen soll nur von einer der drei Koordinaten α, β, γ abhängen. Durch diesen Ansatz wird man zu drei linearen gewöhnlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die drei Funktionen geführt, in denen zunächst je zwei, also insgesamt sechs, willkürliche Konstanten auftreten. Die Form der drei Differentialgleichungen ist die gleiche. Die Bedingung, daß diese drei Differentialgleichungen wirklich der Schwingungsgleichung äquivalent sein sollen, reduziert diese sechs Konstanten auf zwei: je drei sind immer gleich. Daraus erkennt man: die drei Funktionen, deren Produkt ein Integral der Schwingungsgleichung ist, genügen einer und derselben Differentialgleichung [Gleichung (11)]. Das verschiedenartige Verhalten dieser Funktionen wird dadurch gewährleistet, daß die Argumente α, β, γ auf verschiedene Intervalle beschränkt sind.

Zuerst betrachten wir das Produkt $f(\beta) \cdot f(\gamma)$, wo die Argumente β, γ auf die im § 1 näher bestimmten Intervalle beschränkt sind. Dieses Produkt muß, wenn anders es überhaupt zur Lösung des Problems in Frage kommen soll, gewissen Stetigkeitsbedingungen genügen, die man am besten formulieren kann, wenn man das Produkt nicht als Funktion von β und γ, sondern von den „Winkelkoordinaten“ ϑ, φ betrachtet. Als Funktion dieser Koordinaten ist das Produkt ein Integral der Differentialgleichung (13). Die hier noch auftretende Konstante E' soll so bestimmt werden, daß das Integral auf einer Kugelfläche endlich eindeutig und stetig ist.

Die Differentialgleichung (13) in Verbindung mit dem allgemeinsten Integral der Schwingungsgleichung [Gleichung (15)] führt zu mehreren Integralgleichungen, deren Eigenfunktionen

die gesuchten Integrale der Differentialgleichung (13) sind. Aus diesen Integralgleichungen folgt dann die Existenz von Reihen, die gleichmäßig konvergent auf einer Kugelfläche, nach Kugelflächenfunktionen fortschreiten und die gesuchten Funktionen darstellen. Bei der Darstellung dieser Reihen ergibt sich eine Klassifikation der gesuchten Funktionen: Acht verschiedene Reihentypen werden für sie gefunden.

Im § 10 wird das Ritzsche Verfahren auf unsere Differentialgleichung (13) angewandt. Durch geschickte Ordnung der dabei auftretenden Determinanten fällt der gewöhnlich diesem Verfahren anhaftende Übelstand, nur Näherungsresultate zu liefern, fort, und wir können den Satz exakt gewinnen, daß alle Eigenwerte E' unserer Differentialgleichung einfach sind. Mit diesem Satze gelingt weiter leicht die Angabe der Integrale der Differentialgleichung (11). Für diese findet man Reihen, die nach Zylinderfunktionen fortschreiten. Diese konvergieren auch in dem Intervall noch gleichmäßig, das wir für das Argument α angegeben haben. Daher liefern diese Reihen präzise Aussagen über das Verhalten unserer Funktionen im Unendlichen. Der § 12 bringt eine Darstellung der Integrale zweiter Art der Differentialgleichung (11); diese werden bei der Darstellung der Beugungswelle Verwendung finden. Der § 14 behandelt den Spezialfall, der durch das Vorhandensein einer Symmetrieachse im Koordinatensystem gekennzeichnet ist.

II. Teil

Das Beugungsproblem

§ 15. Präzisierung der Aufgabe; Koordinatensysteme; Hertzscher Vektor

Die Aufgabe, die in diesem zweiten Teil behandelt werden soll, können wir so aussprechen: In ein beliebig kompliziertes elektromagnetisches Feld, das im Endlichen keine Singularitäten enthält, werde ein materieller Körper von ellipsoidischer Oberfläche hineingebracht. Die Materialkonstanten, Dielektrizität und Leitfähigkeit seien bekannt. Die Größe des Körpers sei mit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes vergleichbar. Zu untersuchen ist der Zustand, der von dem Körper hervorgerufen wird.

Ein Koordinatensystem, das sich als nächstes zur Fixierung der Raumpunkte darbietet, ist durch die drei großen Achsen des Ellipsoides bestimmt. Wir können z. B. festsetzen, daß das Koordinatensystem rechtshändig sein, daß die x-Achse mit der größten, die z-Achse mit der kleinsten Achse des Ellipsoides übereinstimmen soll. Zwar ist auch dadurch die Lage eines Koordinatensystems noch nicht eindeutig bestimmt, weil sich im allgemeinen mehrere solche finden lassen, die diesen Bedingungen genügen; doch spielt dies keine Rolle, da wir unter den möglichen uns eines willkürlich aussuchen dürfen, und wir wollen annehmen, daß dies geschehen sei. Die Punkte des Raumes haben in bezug auf dieses Koordinatensystem die Koordinaten x, y, z. Die Oberfläche des beugenden Ellipsoides ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}+\frac{z^2}{c^2}=1,$$

wo a, b, c drei uns bekannte Größen sind. Suchen wir diese Gleichung mit der Definitionsgleichung der elliptischen Koordinaten (§ 1) zu vergleichen, so finden wir:

$$\varrho=a; \quad p=\sqrt{a^2-b^2}; \quad q=\sqrt{a^2-c^2}.$$

Mit p und q sind uns dann auch die Moduln unserer elliptischen Funktionen gegeben [vgl. Gleichung (4)]. In den Koordinaten α, β, γ, wie sie auf S. 614 eingeführt wurden, schreibt sich dann die Gleichung für die Oberfläche des beugenden Ellipsoides in der einfachen Form:

$$\alpha=\alpha_0,$$

und der Wert der Konstanten α_0 wird durch folgende Gleichung bestimmt [Gleichung (5)]:

$$a=q\cdot dn\,\alpha_0; \quad \frac{a}{\sqrt{a^2-c^2}}=dn\,\alpha_0. \tag{135}$$

Der Wert des Quotienten $\frac{a}{\sqrt{a^2-c^2}}$ ist immer größer als 1 und auch reell, da voraussetzungsgemäß a größer als c ist. Daher wird durch diese Gleichung auf der imaginären α-Achse zwischen 0 und iK' der Wert von α_0 eindeutig definiert.

Die Maxwellschen Gleichungen

$$\varepsilon\dot{\mathfrak{E}}+4\pi\varkappa\mathfrak{E}=c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H}; \quad \mu\dot{\mathfrak{H}}=-c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E}; \quad \mathrm{div}\,\mathfrak{E}=0; \quad \mathrm{div}\,\mathfrak{H}=0$$

gehen für zeitlich periodische Zustände (Zeitfaktor $e^{i\nu t}$) in folgende Form über:

$$(136)\quad \begin{cases} \dfrac{i\varepsilon\nu + 4\pi\varkappa}{c}\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}; & -\dfrac{i\mu\nu}{c}\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}; \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} = 0; & \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0. \end{cases}$$

Ein Integral dieser Gleichungen erhält man aus einem Vektor $\mathfrak{P}$, dem Hertzschen Vektor, dessen rechtwinklige Komponenten der Schwingungsgleichung $\Delta\mathfrak{P} + \frac{\nu^2}{c^2}\mathfrak{P} = 0$ genügen, dadurch, daß man auf ihn die Operation rot bzw. rot rot anwendet. Es ist:

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{P}; \quad \sigma\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{P}; \quad \sigma = \frac{i\varepsilon\nu + 4\pi\varkappa}{c}.$$

Ein anderes Integral erhält man allein durch Vertauschung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$.

In den älteren Arbeiten zur mathematischen Theorie der Beugung wird der Übergang zum Hertzschen Vektor vermieden. Dort geht man so vor, daß man für die zur Oberfläche des beugenden Körpers normalen Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke aus den Maxwellschen Gleichungen durch Elimination der anderen Komponenten je eine partielle Differentialgleichung herleitet. Prinzipiell würde wohl auch in diesem Falle dieser Weg gangbar sein. Hertzfeld z. B., von dem der erste und bisher einzige Versuch zur Theorie der Beugung an Ellipsoiden herrührt, ist ihn gegangen, wenigstens für den speziellen Fall des Rotationsellipsoides, — der allgemeinste Fall ist nie in Angriff genommen worden. In der Hertzfeldschen Arbeit macht sich aber außerordentlich störend bemerkbar, daß die auf diesem Wege erhaltene Differentialgleichung nicht mehr separierbar ist, d. h. ihre Integrale sind nicht mehr durch Produkte aus drei Funktionen je einer Raumkoordinate darstellbar. Bereits für den Fall unendlich großer Leitfähigkeit wird die Durchführung der Rechnung außerordentlich kompliziert. Ein wirklicher Fortschritt konnte nur dann erzielt werden, wenn es gelang, eine Differentialgleichung der Betrachtung zugrunde zu legen, die in dem eben erklärten Sinne separierbar ist. Eine solche ist aber die Schwingungsgleichung und Integrale dieser sind die rechtwinkligen Komponenten des Hertzschen

Vektors. Andererseits sind die elliptischen Koordinaten wichtig für die Grenzbedingungen. Diese sind ja die Forderung nach stetigen Tangentialkomponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ auf der Oberfläche des beugenden Ellipsoides. Welch einfache Form die Gleichung der Oberfläche in elliptischen Koordinaten annimmt, hatten wir gesehen. Dies ist der Grund für die Einführung der elliptischen Koordinaten. Somit handelt es sich darum, Beziehungen herzustellen zwischen den rechtwinkligen Komponenten des Hertzschen Vektors und den elliptischen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$. Diese Beziehungen müssen hinreichen, um aus den elektromagnetischen Grenzbedingungen die rechtwinkligen Komponenten des Hertzschen Vektors eindeutig zu bestimmen, wenn dasjenige Feld bekannt ist, das geherrscht hat, bevor wir den beugenden Körper hineinbrachten. Doch soll gleich hier bemerkt werden, daß sich gerade diese Forderung im allgemeinen nicht hat erfüllen lassen. Die Grenzbedingungen wurden so kompliziert, daß kaum eine Aussicht auf Durchführung bestand. Nur für den Fall absoluter Leitfähigkeit erwies sich die Benutzung des Hertzschen Vektors als zweckmäßig. Der allgemeine Fall läßt sich dadurch behandeln, daß man direkt die rechtwinkligen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ benutzt; dann hat man allerdings noch den Divergenzbedingungen zu genügen. Die Einzelheiten dieses Weges sind später ausgeführt.

Der mathematische Ausdruck des ursprünglichen Feldes, das geherrscht hat, bevor wir den beugenden Körper hineinbrachten, soll singularitätenfrei sein. Die Abhängigkeit von der Zeit ist periodisch mit der Frequenz ν. Den allgemeinsten Ausdruck für ein solches Feld hatten wir bereits in der Gleichung (15) aufgeschrieben. Diesem wollen wir eine etwas andere Form geben:

$$F(x,y,z) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\frac{\nu}{c}(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)} \cdot f(\vartheta_0\varphi_0)\sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0 .$$

Über die Winkelfunktion machen wir die Voraussetzung, daß sie sich in eine auf einer Kugelfläche gleichmäßig konvergente, nach den Funktionen $R_{n,m}(\vartheta_0\varphi_0)$; $S_{n,m}(\vartheta_0\varphi_0)$; $T_{n,m}(\vartheta_0\varphi_0)$;

$U_{n,m}(\vartheta_0 \varphi_0)$ fortschreitende Reihe entwickeln läßt. Wir wollen annehmen es sei:

$$f(\vartheta_0 \varphi_0) = \sum_n \sum_m \mathfrak{S} \tilde{r}_{n,m} R_{n,m}(\vartheta_0 \varphi_0).$$

Dann ergibt sich durch gliedweise Integration eine Reihe für eine Komponente des Hertzschen Vektors; wenn man noch die Gleichung (107) beachtet:

$$(137) \quad \begin{cases} F(x, y, z) = \sum_n \sum_m \mathfrak{S} r e_{n,m} R^{(1)}_{n,m}(\alpha) R_{n,m}(\vartheta, \varphi); \\ r e_{n,m} = r_{n,m} \cdot \tilde{r}_{n,m}. \end{cases}$$

Durch eine einzige Komponente des Hertzschen Vektors ist bereits ein möglicher elektromagnetischer Zustand bestimmt. Die Hinzunahme einer zweiten und einer dritten Komponente würde je ein anderes mögliches Feld geben, die sich dem ersten überlagern, ohne es zu stören. Es ist daher keine Beschränkung der Allgemeinheit, wenn wir annehmen, der Hertzsche Vektor des ursprünglichen Feldes habe nur eine einzige Komponente; der allgemeine Fall geht dann durch Superposition dreier spezieller Felder hervor. Im folgenden soll daher angenommen werden, daß das ursprüngliche Feld sich aus einer einzigen Komponente des Hertzschen Vektors angeben läßt. Weiter nehmen wir an, daß das Feld durch (137) gegeben sei.

§ 16. Die Erfüllung der Grenzbedingungen

Das Beugungsfeld muß im Unendlichen verschwinden und darf dort nur divergierende Kugelwellen darstellen. Der analytische Ausdruck für eine Kugelwelle ist, wie wir hier beweislos bemerken wollen, der folgende:

$$\Phi(\vartheta, \varphi) \cdot \frac{e^{-i\frac{\nu}{c}r}}{r}.$$

Daher dürfen für die Beugungswelle nur solche Ansätze gemacht werden, die im Unendlichen in diesen Ausdruck übergehen. Es ist nun unschwer einzusehen, daß die im § 12 eingeführten Integrale der zweiten Art diese Eigenschaft haben. Wir wollen den Beweis für diese Behauptung für die in der Gleichung (101) dargestellte Funktion $R^{(2)}_{2n,m}(\alpha)$ kurz durchführen.

In der Theorie der Besselschen Funktionen leitet man für die Zylinderfunktionen eine asymptotische Darstellung her, die Auskunft über das Verhalten der Funktionen bei sehr großem Argument gibt. Diese Darstellungen sind im allgemeinen semikonvergente Reihen, die an geeigneter Stelle abgebrochen werden müssen, dort, wo der Fehler klein ist. Diese Reihen brechen nun dann von selbst an endlicher Stelle ab und machen daher Fehlerabschätzungen überflüssig, wenn der Index der Zylinderfunktionen ein ungerades Vielfaches von $^1/_2$ ist. Dieser Fall aber liegt gerade hier vor; die Funktionen $\Psi_n(x)$ sind ja, wie wir gezeigt haben, abgesehen von dem Faktor $\frac{\text{const}}{\sqrt{x}}$, die Hankelschen Zylinderfunktionen $H^{(2)}_{n+1/2}(x)$, für die sich folgende Darstellung ergibt[1]):

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{e^{-ix+\frac{n+1}{2}\pi}}{x}\left(1 + R_n(x)\right),$$

wo

$$R_n(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{(n-1)!}\sum_{m=1}^{n-1}\frac{1}{2^{5m-2}\,\Pi(m-\frac{1}{2})}\left\{\binom{n-1}{m}(n+m+1)!\left(\frac{1}{ix}\right)^{2m} + 4\binom{n-1}{m-1}(n+m)!\left(\frac{1}{ix}\right)^{2m-1}\right\}$$

bedeutet. Diese Darstellung der Funktionen $\Psi_n(x)$ setzen wir dann in die Gleichung (101) ein. Es läßt sich nun zeigen, daß die Reihe der „Reste“

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_{2n} R_{2n}(x)$$

außerhalb des Einheitskreises gleichmäßig konvergiert und daher mit wachsendem Argument gegen Null geht, weil jeder der „Reste“ dies tut. Daraus folgt dann für sehr großes Argument für $R^{(2)}_{2n,m}(\alpha)$ die asymptotische Darstellung:

$$R^{(2)}_{2n,m}(\alpha) \sim \text{const}\,\frac{e^{-i\omega\, dn\,\alpha}}{dn\,\alpha}\cdot\sum_{n=0}^{\infty} A_{2n}.$$

Es soll nur noch darauf hingewiesen werden, daß für sehr große reelle $dn\,\alpha$ das Produkt $q\,dn\,\alpha$ sich von der Größe r (Entfernung Aufpunkt–Nullpunkt) beliebig wenig unterscheidet.

1) G. N. Watson, Treatise on Theory of Bessel Functions. S. 220. Cambridge 1922.

Da ferner $R^{(2)}_{2n,m}(\alpha)\, R_{2n,m}(\vartheta, \varphi)$ ein Integral der Schwingungsgleichung ist, so erkennen wir, daß dies für Werte von α, die sich sehr wenig von iK' unterscheiden, in den Ausdruck für eine divergierende Kugelwelle übergeht. Weiter sieht man auch leicht, daß die Integrale der zweiten Art allein diese Eigenschaft haben; denn die Funktionen $\psi_n(x)$, mit denen die Funktionen der ersten Art gebildet worden sind, haben die folgende asymptotische Darstellung:

$$\psi_n(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{e^{ix}}{x} \left(1 + R_n(-x)\right) \pm \frac{e^{-ix}}{x} \left(1 + R_n(x)\right) \right].$$

Hier erkennt man, daß neben der divergierenden Welle auch eine einfallende vorhanden ist; daraus ergibt sich dann die aufgestellte Behauptung.

Für die Beugungswelle werden wir daher zwangläufig zu folgendem Ansatz mit zunächst unbestimmten Koeffizienten $ra_{n,m}$; $sa_{n,m}$ usw. geführt:

$$F_1 = \sum_n \sum_m \S\, ra_{n,m} R^{(2)}_{n,m}(\alpha)\, R_{n,m}(\vartheta, \varphi). \tag{138}$$

Diese Gleichung stellt eine Komponente des Hertzschen Vektors der Beugungswelle dar. Es sei gleich hier darauf hingewiesen, daß die Beugungswelle nicht notwendig aus einer einzigen Komponente des Hertzschen Vektors hergeleitet werden kann, auch dann nicht, wenn dies, wie wir voraussetzten, bei der einfallenden Welle der Fall ist. Daher werden wir gewärtig sein müssen, daß wir für den Hertzschen Vektor drei verschiedene Gleichungen der Form (138) erhalten werden, deren Koeffizienten wir dann noch durch ein oben angeheftetes bzw. x, y, z voneinander unterscheiden, je nachdem es sich um die bzw. x-, y-, z-Komponente des Hertzschen Vektors handelt. Ob diese Komplikation wirklich notwendig ist, das werden die Grenzbedingungen lehren.

Der Ansatz (136) für das ursprüngliche Feld entspricht der Annahme, daß der Außenraum materiefrei ist, d. h. die Leitfähigkeit $\varkappa$ ist gleich Null, die Dielektrizität ε gleich 1. Im Innern des beugenden Körpers sind Leitfähigkeit und Dielektrizität zwar konstant, doch von Null bzw. 1 verschieden. Man überzeugt sich leicht, daß die Komponenten des Hertzschen Vektors der etwas komplizierteren Schwingungsgleichung

$$\Delta V + \frac{\varepsilon\nu^2 - 4\pi i\varkappa\nu}{c^2} V = 0 \tag{139}$$

genügen, in der also der Schwingungsparameter eine komplexe Größe ist. Damit wird auch der Parameter

$$\omega^2 = q^2 \frac{\varepsilon\nu^2 - 4\pi i\varkappa\nu}{c^2}$$

eine komplexe Größe, und damit sind auch die Funktionen $R_{n,m}(\vartheta, \varphi)$, $S_{n,m}(\vartheta, \varphi)$ usw., $R^{(1)}_{n,m}(\alpha)$ usw. komplex. Dies hat an sich keine große Bedeutung, denn man überzeugt sich leicht, daß in den Beweisen des ersten Teiles dieser Arbeit niemals die Voraussetzung, die Größe ω^2 sei reell, eingeführt worden ist. Nur ein Schluß ist nicht mehr stichhaltig: Wenn ω^2 komplex ist, darf man nicht mehr schließen, daß das Integral

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} (R_{n,m})^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

von Null verschieden ist; es könnte auch Null sein. Dies hat nun eine merkwürdige Folge. Haben wir eine Funktion z. B. in eine Reihe nach den Funktionen $R_{n,m}(\vartheta, \varphi)$ entwickelt (auf welche Weise das geschah, bleibe dahingestellt):

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_n \sum_m a_{n,m} R_{n,m}(\vartheta, \varphi),$$

so dürfen wir im Falle eines komplexen ω^2 nicht mehr schließen, daß

$$a_{n,m} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f \cdot R_{n,m} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

ist. Zwar gelten die anderen Orthogonalrelationen

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R_{n,m} \cdot R_{k\sigma} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 0$$

unverändert, doch ist der fragliche Schluß an die Bedingung

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} (R_{n,m})^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \neq 0$$

geknüpft, und diese ist nicht mehr notwendig erfüllt. Wir dürfen also wohl Reihenentwicklungen mit den $R_{n,m}(\vartheta, \varphi)$ usw. bei komplexem ω^2 vornehmen, nur die Art der Koeffizienten-

berechnung läßt sich nicht mit Sicherheit so durchführen wie im reellen Fall. Ob eine allgemeine Methode zur Koeffizientenberechnung angegeben werden kann, ist eine offene Frage, die hier nicht entschieden werden soll.

Der Hertzsche Vektor für das Innere wird durch die Bedingung gekennzeichnet sein, daß er überall im Innern des beugenden Körpers endlich sein muß. Wir haben bei der Betrachtung der Funktionen zweiter Art beweisen können, daß diese für $\alpha = 0$ einen logarithmischen oder einen Pol höherer Ordnung haben. Daher werden Reihenentwicklungen, die Funktionen zweiter Art enthalten, nicht in Betracht kommen. Wir gelangen so zu folgendem Ansatz:

$$(140) \quad F_i = \sum_n \sum_m \mathfrak{S} \, r i_{n,m} \, R^{(1)}_{n,m}(\alpha; \tilde{\omega}) \cdot R_{n,m}(\vartheta, \varphi; \tilde{\omega}).$$

Dabei haben wir durch die gewählte Schreibweise zum Ausdruck gebracht, daß die Funktionen für das Innere von dem komplexen Parameter $\tilde{\omega}$ abhängen. Übrigens müssen wir auch hier darauf aufmerksam machen, daß möglicherweise erst drei verschiedene Ausdrücke vom Typ (140) den Zustand im Innern bestimmen, und daß wir analog wie früher die Koeffizienten dreier verschiedener Vektorkomponenten durch oben angeheftetes bzw. x, y, z voneinander unterscheiden.

Die Komponenten eines Vektors bleiben Translationen des Koordinatensystems gegenüber ungeändert. Bei Drehungen des Koordinatensystems transformieren sie sich wie die Koordinaten selbst. Die Koeffizienten dieser Transformation sind also die Cosinus der neun Winkel, die die drei ursprünglichen Achsen mit den drei neuen Achsen bilden. Zu dieser Art von Transformationen gehört auch der Übergang von einem kartesischen zu einem elliptischen Koordinatensystem. Denn auch die elliptischen Koordinaten sind orthogonal. In einem bestimmten Punkt des Raumes werden die Koordinatenachsen bestimmt durch die drei Normalenrichtungen, die in diesem Punkte für die drei dort sich schneidenden Flächen (Ellipsoid, einschaliges Hyperboloid, zweischaliges Hyperboloid) existieren. Der cos zwischen der x-Achse und der Normalen zum Ellipsoid in diesem Punkte ist $\frac{\partial x}{\partial s_a}$, wo ds_a ein Linienelement ist, das die Richtung der Normalen zum

Ellipsoid hat. Wenn man in dieser Richtung um die Strecke ds_α fortschreitet, ändert sich nur α um den Betrag $d\alpha$. Bezeichnen wir die Wurzeln aus den Koeffizienten des Bogenelementes [Gleichung (9)] mit bzw. A, B, C, so ist

$$\frac{\partial x}{\partial s_\alpha} = \frac{1}{A}\frac{\partial x}{\partial \alpha},$$

und wir erhalten die Transformationsformeln für die Vektorkomponenten:

$$(141)\quad \begin{cases} \mathfrak{P}_\alpha = \frac{1}{A}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right), \\ \mathfrak{P}_\beta = \frac{1}{B}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \beta}\right), \\ \mathfrak{P}_\gamma = \frac{1}{C}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right). \end{cases}$$

Bedeutet $\mathfrak{P}$ den Hertzschen Vektor, so gelangen wir durch ein- bzw. zweimalige Anwendung der Operation rot zu den Feldstärken $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$. Den Ausdruck für die Rotation in krummlinigen Koordinaten entnehmen wir der Literatur[1]):

$$(142)\quad \begin{cases} (\mathrm{rot}\,\mathfrak{P})_\alpha = \frac{1}{BC}\left\{\frac{\partial}{\partial \beta}(C\mathfrak{P}_\gamma) - \frac{\partial}{\partial \gamma}(B\mathfrak{P}_\beta)\right\} \\ (\mathrm{rot}\,\mathfrak{P})_\beta = \frac{1}{AC}\left\{\frac{\partial}{\partial \gamma}(A\mathfrak{P}_\alpha) - \frac{\partial}{\partial \alpha}(C\mathfrak{P}_\gamma)\right\} \\ (\mathrm{rot}\,\mathfrak{P})_\gamma = \frac{1}{AB}\left\{\frac{\partial}{\partial \alpha}(B\mathfrak{P}_\beta) - \frac{\partial}{\partial \beta}(A\mathfrak{P}_\alpha)\right\}. \end{cases}$$

Ersetzen wir hier die krummlinigen Komponenten durch die kartesischen [nach Gleichung (141)], so ergibt sich:

$$(143)\quad \begin{cases} \mathfrak{H}_\alpha = \frac{1}{BC}\left\{\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)\right. \\ \qquad \left. - \frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \beta}\right)\right\} \\ \mathfrak{H}_\beta = \frac{1}{AC}\left\{\frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)\right. \\ \qquad \left. - \frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)\right\} \\ \mathfrak{H}_\gamma = \frac{1}{AB}\left\{\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \beta}\right)\right. \\ \qquad \left. - \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\mathfrak{P}_x\frac{\partial x}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_y\frac{\partial y}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_z\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)\right\} \end{cases}$$

und durch Wiederholung der Operation:

1) Z. B. J. Spielrein, Lehrb. d. Vektorrechnung. S. 177. Stuttgart 1916.

$$
(144)\quad \left\{\begin{aligned}
\sigma\mathfrak{E}_\alpha &= \frac{1}{BC}\left\{\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{C}{AB}\sum\left(\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\alpha}\frac{\partial x}{\partial\beta}-\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\beta}\frac{\partial x}{\partial\alpha}\right)\right]\right.\\
&\qquad\left.-\frac{\partial}{\partial\gamma}\left[\frac{B}{AC}\sum\left(\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\gamma}\frac{\partial x}{\partial\alpha}-\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\alpha}\frac{\partial x}{\partial\gamma}\right)\right]\right\}\\
\sigma\mathfrak{E}_\beta &= \frac{1}{AC}\left\{\frac{\partial}{\partial\gamma}\left[\frac{A}{BC}\sum\left(\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\beta}\frac{\partial x}{\partial\gamma}-\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\gamma}\frac{\partial x}{\partial\beta}\right)\right]\right.\\
&\qquad\left.-\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\frac{C}{AB}\sum\left(\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\alpha}\frac{\partial x}{\partial\beta}-\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\beta}\frac{\partial x}{\partial\alpha}\right)\right]\right\}\\
\sigma\mathfrak{E}_\gamma &= \frac{1}{AB}\left\{\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\frac{B}{AC}\sum\left(\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\gamma}\frac{\partial x}{\partial\alpha}-\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\alpha}\frac{\partial x}{\partial\gamma}\right)\right]\right.\\
&\qquad\left.-\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{A}{BC}\sum\left(\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\beta}\frac{\partial x}{\partial\gamma}-\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial\gamma}\frac{\partial x}{\partial\beta}\right)\right]\right\},
\end{aligned}\right.
$$

wo das Summenzeichen andeutet, daß noch zwei weitere Ausdrücke hinzukommen, die aus dem hingeschriebenen entstehen, wenn man überall x durch y bzw. z ersetzt.

Die elektromagnetischen Grenzbedingungen fordern Stetigkeit der β- und γ-Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ an der Oberfläche des Ellipsoides. Bei der Durchführung dieses allgemeinen Falles empfiehlt es sich allerdings, wie schon vorher angedeutet, aus den Grenzbedingungen nicht die Komponenten des Hertzschen Vektors, sondern die Komponenten z. B. der elektrischen Feldstärke selbst zu berechnen. Man beachte dazu, daß sich nach den Maxwellschen Gleichungen die magnetische Feldstärke, abgesehen vom Faktor $-\frac{1}{c}$, ebenso ausdrücken läßt, wie durch den Hertzschen Vektor. Das bedeutet, daß, wenn man in der Gleichung (143) $\mathfrak{P}$ durch $\mathfrak{E}$ ersetzt, sich nur die Komponenten der magnetischen Feldstärke mit $-\frac{1}{c}$ multiplizieren. Daher läßt sich die Stetigkeit der tangentialen Komponenten von $\mathfrak{H}$ an der Oberfläche des Ellipsoides so formulieren:

$$
(145\text{a})\quad \left\{\begin{aligned}
&\left\{\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\sum\mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial\alpha}\right)-\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\sum\mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial\gamma}\right)\right\}_{\alpha=\alpha_0}\\
&=\left\{\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\sum\mathfrak{E}_{xa}\frac{\partial x}{\partial\alpha}\right)-\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\sum\mathfrak{E}_{xa}\frac{\partial x}{\partial\gamma}\right)\right\}_{\alpha=\alpha_0}\\
&\left\{\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\sum\mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial\beta}\right)-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sum\mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial\alpha}\right)\right\}_{\alpha=\alpha_0}\\
&=\left\{\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\sum\mathfrak{E}_{xa}\frac{\partial x}{\partial\beta}\right)-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sum\mathfrak{E}_{xa}\frac{\partial x}{\partial\alpha}\right)\right\}_{\alpha=\alpha_0}.
\end{aligned}\right.
$$

Als zweite Bedingung kommt hinzu:

$$(145b)\quad \begin{cases} A\mathfrak{E}_{\beta\alpha} = \left\{\sum \mathfrak{E}_{x\alpha}\frac{\partial x}{\partial \beta}\right\}_{\alpha=\alpha_0} = A\mathfrak{E}_{\beta i} = \left\{\sum \mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial \beta}\right\}_{\alpha=\alpha_0}; \\ \left\{\sum \mathfrak{E}_{x\alpha}\frac{\partial x}{\partial \gamma}\right\}_{\alpha=\alpha_0} = \left\{\sum \mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial \gamma}\right\}_{\alpha=\alpha_0}. \end{cases}$$

Schließlich ist dann noch zu beachten, daß im ganzen Raume die Divergenz von $\mathfrak{E}$ verschwinden muß, d. h. die Divergenzbedingung gilt sicher auch an der Oberfläche des beugenden Ellipsoides und zwar für die innere wie für die äußere Komponente. Dies sind zwei weitere Gleichungen. In rechtwinkligen Komponenten, aber mit Differentialoperationen, die sich auf die Koordinaten α, β, γ beziehen, schreiben sich diese Gleichungen so:

$$(145c)\quad \begin{cases} \left\{\frac{1}{A^2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\sum \mathfrak{E}_{x\alpha}\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right) + \frac{1}{B^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum \mathfrak{E}_{x\alpha}\frac{\partial x}{\partial \beta}\right) \right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{C^2}\frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\sum \mathfrak{E}_{x\alpha}\frac{\partial x}{\partial \gamma}\right)\right\}_{\alpha=\alpha_0} = 0 \\ \left\{\frac{1}{A^2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\sum \mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right) + \frac{1}{B^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum \mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial \beta}\right) \right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{C^2}\frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\sum \mathfrak{E}_{xi}\frac{\partial x}{\partial \gamma}\right)\right\}_{\alpha=\alpha_0} = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen sind keineswegs homogen, wie es zunächst den Anschein hat, weil sie ja auch die Komponenten des ursprünglichen elektrischen Feldes enthalten, die uns bekannt sind bzw. die wir aus der einen uns gegebenen Komponente (136) durch Ausführung der Operation rot berechnen können. Diese lassen wieder eine Darstellung der Form (136) zu; wir finden nämlich durch die Operation rot, wenn wir (136) als die x-Komponente des Hertzschen Vektors ansehen:

$$(146)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = 0 \\ \mathfrak{E}_{\substack{y\\z}} = \left\{\begin{matrix}-\\+\end{matrix}\right\} i\frac{\nu}{c}\cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\frac{\nu}{c}(x\cos\vartheta_0 + y\sin\vartheta_0\cos\varphi_0 + z\sin\vartheta_0\sin\varphi_0)} \\ \qquad \cdot \sin\vartheta_0 \left\{\begin{matrix}\sin\varphi_0\\ \cos\varphi_0\end{matrix}\right\} f(\vartheta_0\,\varphi_0) \\ \qquad \cdot \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi_0. \end{cases}$$

Daraus folgt dann für die y- und z-Komponenten je eine der Gleichung (137) analoge Reihendarstellung.

Die sechs Gleichungen 145 a, b, c reichen hin, um die drei Komponenten der inneren und die drei Komponenten der Beugungswelle zu bestimmen; zwar nicht eindeutig, denn ein Teil der Beziehungen ist differentieller Art. Doch wenn wir die Bedingung hinzufügen, daß die zu findenden Ausdrücke in ihrem Geltungsgebiet überall endlich sein sollen, so wird damit die Eindeutigkeit der Lösung gewährleistet. Diese Bedingung sagt nämlich aus, daß die gesuchten Funktionen Reihen sein werden, die im Falle der Beugungswelle die Form (138), im Falle der inneren Welle die Form (140) haben.

Die Berechnung der unbestimmten Koeffizienten in Beugungswelle und dem Zustand für das Innere, läßt sich nun dadurch leicht vollziehen, daß man die sechs Gleichungen (145 a, b c) nach den Funktionen eines orthogonalen Flächenfunktionssystems entwickelt, z. B. nach den Funktionen $R_{n,m}(\vartheta, \varphi)$; $S_{n,m}(\vartheta, \varphi)$; $T_{n,m}(\vartheta, \varphi)$; $U_{n,m}(\vartheta, \varphi)$ des Außenraumes, weil hier nach Voraussetzung ω^2 reell ist, und daher alle Sätze über die Koeffizientenberechnung gültig sind. Dabei stehen wir dann vor der Aufgabe, die Funktionen des Innern $R_{n,m}(\vartheta, \varphi; \bar{\omega})$ usw. mit komplexem $\bar{\omega}^2$ nach den Funktionen des Außenraumes zu entwickeln. Dies aber haben wir bereits im Paragraphen 13 durchgeführt. Wenn wir dann schließlich die Koeffizienten gleicher Entwicklungsfunktionen einander gleichsetzen, so gelangen wir zu einem System unendlich vieler Gleichungen mit den unendlich vielen unbekannten $ra^x_{n,m}$; $ra^y_{n,m}$; $ra^z_{n,m}$; $ri^x_{n,m}$; $ri^y_{n,m}$; $ri^z_{n,m}$. Dadurch ist die gestellte Aufgabe im Prinzip gelöst. Nur könnte sich noch ein Bedenken erheben: Zu unseren Grenzbedingungen gesellten sich die Bedingungen für das Verschwinden der Divergenz, die wir aber nicht für den ganzen Raum, sondern nur für die Oberfläche des Ellipsoides erfüllten. Es fragt sich nun, ob das so bestimmte Feld wirklich im ganzen Raum der Divergenzbedingung gehorcht, was sicher unbedingt erforderlich ist. Sicher ist offenbar nur, daß das gefundene Feld in unendlich kleiner Entfernung von der Oberfläche der Bedingung genügt und damit mit dem gesuchten Felde identisch ist. Damit

kennen wir aber von jeder der Komponenten von $\mathfrak{E}$ den Wert selbst und den Wert der normalen Ableitung auf der Oberfläche des Ellipsoides. Dann aber sind wir in der Lage, mit Hilfe der Kirchhoff-Huygensschen Formel jede der drei Komponenten analytisch in den Raum hinaus so fortzusetzen, daß die Werte von z. B. $\mathfrak{E}_x$ und $\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial \alpha}$ stetig in die von uns gefundenen Randwerte übergehen. Bei der analytischen Fortsetzung mit Hilfe der Kirchhoffschen Formel ist allerdings die Frage, ob nicht auch die unendlich ferne Kugel einen Beitrag liefert, da ja die Komponenten im Unendlichfernen nur wie $1/r$ verschwinden. Dies ist jedenfalls dann zu verneinen, wenn die Wellen divergieren[1]), und das tun ja gerade die Beugungswellen, denn die Tatsache vom Nullpunkt wegeilender Wellen hatten wir durch die Benutzung der Funktionen zweiter Art zum Ausdruck gebracht. Dann aber ist die analytische Fortsetzung eindeutig, d. h. die auf diesem Wege gewonnenen Raumfunktionen stimmen mit den von uns aufgestellten Reihen vollkommen überein, und da dies die einzige Fortsetzung des Komponententripels ist, so muß dies auch die gesuchte Wellenbewegung darstellen, d. h. die Divergenzbedingung muß im ganzen Raume erfüllt sein.

Wir betrachten nun noch kurz den Fall, daß die Leitfähigkeit des beugenden Teilchens unendlich groß ist. Die Grenzbedingungen hierfür lauten: Verschwinden der tangentialen Komponenten von $\mathfrak{E}$ an der Oberfläche des beugenden Teiles. Aus dem Hertzschen Vektor erhielten wir durch zweimalige Rotationsbildung die mit σ multiplizierte Feldstärke Andererseits gibt es eine Rechenregel, die besagt:

$$\text{rot rot}\,\mathfrak{P} = \text{grad div}\,\mathfrak{P} - \Delta\mathfrak{P}$$

oder da

$$\Delta\mathfrak{P} + \frac{\nu^2}{c^2}\mathfrak{P} = 0$$

ist:

$$\text{rot rot}\,\mathfrak{P} = \frac{\nu^2}{c^2}\mathfrak{P} + \text{grad div}\,\mathfrak{P}.$$

Wenn wir hiervon Gebrauch machen, so finden wir an Stelle von (144):

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 30. S. 755. 1909 oder Handbuch d. phys. Optik. Band I. S. 559 ff. Leipzig 1926.

$$(147)\quad \begin{cases} \sigma\mathfrak{E}_\alpha = \frac{1}{A}\left\{\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \alpha} + \frac{\partial}{\partial \alpha}\left[\frac{1}{A^2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \alpha}\right) + \frac{1}{B^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{C^2}\frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \gamma}\right)\right]\right\} \\ \sigma\mathfrak{E}_\beta = \frac{1}{B}\left\{\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \beta} + \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{1}{A^2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \alpha}\right) + \frac{1}{B^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{C^2}\frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \gamma}\right)\right]\right\} \\ \sigma\mathfrak{E}_\gamma = \frac{1}{C}\left\{\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \gamma} + \frac{\partial}{\partial \gamma}\left[\frac{1}{A^2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \alpha}\right) + \frac{1}{B^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{C^2}\frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\sum \mathfrak{P}_\alpha \frac{\partial x}{\partial \gamma}\right)\right]\right\}. \end{cases}$$

Jetzt nehmen wir an, nicht nur das ursprüngliche Feld, sondern auch die Beugungswelle ließe sich aus einer einzigen Komponente des Hertzschen Vektors, z. B. $\mathfrak{P}_x$ ableiten. Dann aber ließen sich die Grenzbedingungen (147) nur befriedigen, wenn

$$(\mathfrak{P}_x)_{\alpha=\alpha_0} = 0, \qquad \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_x}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\alpha_0} = 0$$

ist. Dies aber ist unmöglich. Denn das elektromagnetische Feld ist bestimmt allein durch den Wert der Feldstärke auf einer geschlossenen Fläche oder durch den Wert der zu dieser Fläche normalen Ableitung. Beide Werte willkürlich vorzugeben ist nicht möglich. Daher haben wir zu schließen, daß das Beugungsfeld sich nicht aus nur einer Komponente des Hertzschen Vektors ableiten läßt, sondern daß dazu im allgemeinen alle drei Komponenten nötig sind. Dann aber finden wir als hinreichende Bedingung für das Verschwinden von $\mathfrak{E}_\beta$ und $\mathfrak{E}_\gamma$:

$$(148)\quad \begin{cases} \left[\mathfrak{P}_x \frac{\partial x}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_y \frac{\partial y}{\partial \beta} + \mathfrak{P}_z \frac{\partial z}{\partial \beta}\right]_{\alpha=\alpha_0} = 0; \\ \left[\mathfrak{P}_x \frac{\partial x}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_y \frac{\partial y}{\partial \gamma} + \mathfrak{P}_z \frac{\partial z}{\partial \gamma}\right]_{\alpha=\alpha_0} = 0; \\ \left\{\frac{\partial}{\partial \alpha}\left[\mathfrak{P}_x \frac{\partial x}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_y \frac{\partial y}{\partial \alpha} + \mathfrak{P}_z \frac{\partial z}{\partial \alpha}\right]\right\}_{\alpha=\alpha_0} = 0. \end{cases}$$

Um diese Gleichungen aufzulösen, verfahren wir analog dem allgemeinen Falle. Für den Hertzschen Vektor der Beugungswelle machen wir den Ansatz (138) und zwar für jede Komponente einen. Wieder entwickeln wir dann jede Gleichung nach einem System orthogonaler Funktionen und vergleichen

die Koeffizienten gleicher Entwicklungsfunktionen. So erhalten wir wiederum ein System unendlich vieler Gleichungen zur Bestimmung der unbekannten Koeffizienten.

Hiermit ist das Beugungsproblem vollständig gelöst. An die Gleichungen (148) bzw. (145a, b, c) haben dann die mehr oder minder komplizierten Auswertungen anzuknüpfen.

§ 17. Ein numerisches Beispiel

Wir hatten im § 14 ausführlich den Fall des gestreckten Rotationsellipsoides besprochen und ganz kurz gezeigt, wie auf diesen der Fall des abgeplatteten Rotationsellipsoides zurückgeführt werden kann. In diesem Paragraphen soll als Beispiel für die Auswertung der physikalischen Grenzbedingungen die Beugung an einem speziellen abgeplatteten Rotationsellipsoid durchgeführt werden, weil unter der Schar solcher Ellipsoide ein besonders einfaches ist, nämlich die Kreisscheibe. Die Beugung an einer Kreisscheibe soll hier untersucht werden. Dies ist eine Aufgabe, die bereits Lommel[1]) mit den Hilfsmitteln der Fresnel-Kirchhoffschen Beugungstheorie durchführte, eine Aufgabe, die sich dort nur mit einem sehr umfangreichen mathematischen Apparat erledigen ließ.

In der xy-Ebene sei eine Schar konfokaler Ellipsen gezeichnet, die Brennlinie liege auf der y-Achse, ihr Mittelpunkt sei der Nullpunkt des Koordinatensystems, der Abstand der beiden Brennpunkte sei $2q$. Durch Rotation dieser Figur um die x-Achse entsteht dann eine Schar abgeplatteter Rotationsellipsoide, unter denen auch die Kreisscheibe ist. Diese entsteht durch die Rotation der Strecke zwischen den beiden Brennpunkten um ihr Mittellot. Ihr Durchmesser ist $2q$. An ihrer Stelle befinde sich eine unendlich dünne, unendlich gut leitende Metallfolie der gleichen Größe; die Beugungserscheinung an dieser Metallfolie ist zu untersuchen. Man sieht sofort, daß ihre Gleichung durch

$$\eta = 0 \tag{149}$$

gegeben ist.

Die einfallende Welle soll eben sein und in der Richtung der x-Achse, von positiven zu negativen x fortschreiten. Die Welle sei linear polarisiert, der magnetische Vektor schwinge

1) E. v. Lommel, Abh. d. bayer. Akad. d. W. 15. S. 531. 1886.

in der Richtung der z-Achse. Der Hertzsche Vektor, der diese Welle darstellt, ist dann:

$$(150) \qquad \mathfrak{P}_x^e = 0; \quad \mathfrak{P}_y^e = \frac{1}{i \cdot \frac{\nu}{c}} \cdot e^{i\frac{\nu}{c}z}; \quad \mathfrak{P}_z^e = 0.$$

Unter Benutzung der Gleichungen (116a) auf S. 710 und (149) schreiben sich die Grenzbedingungen (148) in folgender Form:

$$(151) \quad \begin{cases} (\mathfrak{P}_y)_0 \cos\varphi + (\mathfrak{P}_z)_0 \sin\varphi = 0, \\ (\mathfrak{P}_y)_0 \sin\varphi - (\mathfrak{P}_z)_0 \cos\varphi = 0, \\ (\mathfrak{P}_y)_0 \cos\vartheta\cos\varphi + (\mathfrak{P}_z)_0 \cos\vartheta\sin\varphi + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_x}{\partial \eta}\right)_0 \sin\vartheta = 0. \end{cases}$$

Aus den ersten beiden Gleichungen ließt man sofort ab, daß $\mathfrak{P}_y$ und $\mathfrak{P}_z$ für $\eta = 0$ zu verschwinden haben. Da es aber nach dem Ansatz (150) nur für $\mathfrak{P}_y$ im Außenraum eine Anregungsschwingung gibt, so ist zu schließen, daß $\mathfrak{P}_z$ im ganzen Raume identisch verschwinden muß. Ebenso ergibt die dritte Gleichung das identische Verschwinden von $\mathfrak{P}_x$, so daß wir in unserem Falle nur eine nicht verschwindende Beugungskomponente $\mathfrak{P}_y^b$ haben. Diese, zusammen mit der Komponente der einfallenden Strahlung, hat der Bedingung $\mathfrak{P}_y = 0$ zu genügen.

Die Beugungserscheinungen treten besonders deutlich auf, wenn die Wellenlänge der einfallenden Strahlung mit den Lineardimensionen des beugenden Körpers vergleichbar wird. Im Rahmen dieser Bedingung haben wir mit der Auswahl der Wellenlänge noch ziemliche Freiheit und werden daher die Wellenlänge so wählen, daß die Eigenfunktionen $p e_n^m(x)$, nach denen wir die Reihenentwicklungen vorzunehmen haben, sich möglichst einfach berechnen lassen. Wir setzen daher fest, die Wellenlänge sei π mal dem Durchmesser der beugenden Kreisscheibe. Dies hat zur Folge, daß $\omega = \frac{\nu}{c} \cdot q = 1$ wird.

Wir hatten auf S. 710 gezeigt, wie der Fall des gestreckten und des abgeplatteten Rotationsellipsoides formal durch dieselben Gleichungen behandelt werden können, wenn man den Koordinaten auch komplexe Intervalle gestattet. Dann hat man allerdings die Größe q durch iq zu ersetzen. In unserem Falle wird daher der Parameter $\omega = i$. Die mit diesem berechneten Eigenfunktionen sind dann:

$$(152)\quad \begin{cases} p\,e_0(x) = 0{,}707 + 0{,}081\,P_2(x) + 0{,}001\,P_4(x)\dots \\ p\,e_1(x) = 1{,}281\,P_1(x) + 0{,}051\,P_3(x)\dots \\ p\,e_2(x) = -0{,}036 + 1{,}579\,P_2(x) + 0{,}036\,P_4(x) + 0{,}0047\,P_6(x)\dots \\ p\,e_3(x) = -0{,}027\,P_1(x) + 1{,}582\,P_3(x) + 0{,}028\,P_5(x)\dots \end{cases}$$

Die vorstehenden Reihen sind so hingeschrieben, daß sie Ergebnisse liefern, die auf zwei Stellen hinter dem Komma genau sind. Es ist dies die Genauigkeitsgrenze, die wir im folgenden einhalten wollen. Wir erhöhen die zweite Stelle, wenn in der dritten eine Zahl steht, die größer oder gleich fünf ist, im anderen Falle bleibt die zweite Stelle ungeändert.

Wir haben jetzt die Entwicklung der einfallenden Welle nach den Eigenfunktionen vorzunehmen. Dabei kommt uns nun sehr zu statten, daß der Ausdruck für die einfallende Welle, abgesehen von einem konstanten Faktor, vollkommen mit dem Kern Gleichung (117) übereinstimmt, so daß die Reihenentwicklung nach den Eigenfunktionen nichts anderes ist, als die bilineare Entwicklung eines Kernes nach seinen Eigenfunktionen. Bezeichnen wir jetzt die Eigenwerte des Kernes $e^{i\omega xy}$ mit e_n, so ergibt sich:

$$e^{i\omega xy} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p\,e_n(y)\,p\,e_n(x)}{e_n}.$$

Aus der Integralgleichung (121) rechnet man leicht mit Hilfe der Reihenentwicklung für $e^{i\omega xy}$ durch gliedweise Integration nach, daß wir aus $p\,e_n(x)$ gerade $\frac{p\,e_n(y)}{e_n}$ erhalten, wenn wir die Kugelfunktionen $P_{2n}(x)$ mit geradem Index durch $2\cdot\psi_{2n}(\omega y)$ und die Kugelfunktionen mit ungeradem Index durch $2i\cdot\psi_{2n+1}(\omega y)$ ersetzen. Bezeichnen wir diese Reihen mit $\widetilde{p\,e}_n(y)$, so erhalten wir die Reihenentwicklung:

$$(153)\qquad e^{i\omega xy} = \sum_{n=0}^{\infty} \widetilde{p\,e}_n(y)\,p\,e_n(x).$$

Das Argument der Zylinderfunktionen ψ_n ist, wie man aus den Bemerkungen von S. 710 und unter Beachtung der Gleichung $\omega = i$ sofort erkennt, die Größe $\mathfrak{Sin}\,\eta$, die für $\eta = 0$, also an der Oberfläche der beugenden Folie, verschwindet. Da die Zylinderfunktionen ψ_n Potenzreihen sind, deren kleinste Potenz gleich n ist, so verschwinden die Funktionen $p\,e_{2n+1}(0)$, die

einen ungeraden Index haben, während die Funktionen $p e_{2n}$ mit geradem Index sich für $\eta = 0$ auf $2 A_0^{(2n)}$ reduzieren, wo A_0^{2n} das konstante Glied in der Kugelfunktionsreihe der Funktion $p e_n(x)$ bedeutet, also z. B. $A_0^{\,2} = -0{,}036$ gemäß Gleichung (152). Es zeigt sich nun, daß bereits $A_0^{(4)}$ kleiner als 10^{-4} ist, ferner, daß $p e_4(x)$ kleiner als drei bleibt, solange x reell ist und nicht größer wird als 1. Diese Bedingung ist also erfüllt für eine Winkelfunktion, denn in unserem Falle ist x durch $\sin\vartheta$ zu ersetzen. In der von uns angestrebten Näherung ist also an der Oberfläche der Metallfolie bereits das Glied $\tilde{p e}_4(y) p e_4(x)$ zu vernachlässigen. Da die ungeraden Glieder von selbst verschwinden, kann man das Feld in der hier gewünschten Näherung durch zwei Glieder darstellen:

$$(154)\quad \left(\mathfrak{P}_y^e\right)_0 = -iq\{1{,}414\, p e_0(\sin\vartheta) - 0{,}072\, p e_2(\sin\vartheta)\}.$$

Natürlich gilt diese Darstellung nur für $\eta = 0$, also an der Oberfläche der Folie.

Um nun der Grenzbedingung $(\mathfrak{P}_y)_0 = 0$ zu genügen, haben wir eine Beugungswelle zu konstruieren, die an der Oberfläche der Folie gerade dem Negativen von (154) gleich wird. Dies läßt sich immer erreichen durch einen zweigliedrigen Beugungssatz, nämlich:

$$(155)\quad \mathfrak{P}_y^b = B_0\, q e_0(\mathfrak{Sin}\,\eta)\, p e_0(\sin\vartheta) + B_2\, q e_2(\mathfrak{Sin}\,\eta)\, p e_2(\sin\vartheta).$$

Man sieht dann leicht, daß der Bedingung $(\mathfrak{P}_y)_0 = 0$ genügt wird durch:

$$(156)\qquad B_0 = +iq \cdot \frac{1{,}414}{q e_0(0)}; \qquad B_2 = -iq \cdot \frac{0{,}072}{q e_2(0)}.$$

Das einzige, was noch Schwierigkeiten bereiten könnte, ist die Berechnung des Wertes $q e_{2n}(0)$. Wir haben zwar Reihen für $q e_{2n}(y)$. Die eine entsteht aus der Reihe $\tilde{p e}_{2n}(y)$, wenn wir $\psi_{2\sigma}$ durch $\Psi_{2\sigma}$ ersetzen und die Funktion mit dem Eigenwert e_{2n} multiplizieren. Doch hört diese Reihe bereits zu konvergieren auf, wenn $y = 1$ wird, ist also sicher nicht mehr für $\eta = 0$ zu gebrauchen. Aber ebenso, wie wir für die Funktionen erster Art $p e_n(x)$ verschiedene Entwicklungen nach den Zylinderfunktionen erhielten, einmal nach $\psi_k(\omega x)$, dann aber auch nach $\psi_k(\omega i\sqrt{1-x_2})$, so ergibt sich eine analoge Reihe auch für die $q e_{2n}(y)$, nämlich:

$$(157)\quad q\,e_{2n}(y) = j_{2n}\sum_{\sigma=0}^{\infty}\frac{2\sigma!}{2^{2\sigma-1}(\sigma!)^2}A_{2\sigma}^{(2n)}\,\Psi_{2\sigma}(i\omega\sqrt{1-y^2}),$$

wo $A_{2\sigma}^{(2n)}$ die Koeffizienten der Funktion $p\,e_{2n}(x)$ in der Kugelfunktionsreihe (153) bedeuten. Unter j_{2n} seien die Eigenwerte des Kernes $J_0(i\omega\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-y^2}$ verstanden. Die Reihe (157) konvergiert ebenfalls, solange das Argument der Zylinderfunktionen größer als 1 ist. In unserem Falle ist das Argument $\mathfrak{Cof}\,\eta$. Daher konvergieren die Reihen (157) bis an die Folie heran, aber nicht auf der Folie. Die Reihen (157) werden wir also immer anwenden müssen, wenn wir das Feld in der Nähe des beugenden Schirmes berechnen wollen, über die Werte $q\,e_{2n}(0)$ erhalten wir aus ihnen jedoch keinen Aufschluß. Daher haben wir auf die Integraldarstellung (133) zurückzugehen, in der allerdings noch die unbestimmt gelassene Konstante zu berechnen ist. Es zeigt sich, daß diese Darstellung mit der Reihe (157) in ihrem Konvergenzbereich identisch wird, wenn wir die Konstante gleich $2(e_{2n})^2$ wählen, wo e_{2n} wie vorher definiert, ein Eigenwert des Kernes $e^{i\omega xy}$ ist. Wir erhalten so:

$$(158)\qquad q\,e_{2n}(y) = 2(e_{2n})^2\int_{-1}^{+1}\Psi_0[\omega(y-z)]\,p\,e_{2n}(z)\,dz\,.$$

Hier beachte man nun, daß $\Psi_0(x) = \frac{e^{-ix}}{x}$ ist. So ergibt sich schließlich:

$$(159)\qquad q\,e_{2n}(0) = -2\frac{(e_{2n})^2}{\omega}\int_{-1}^{+1}\frac{e^{i\omega z}}{z}\,p\,e_{2n}(z)\,dz\,.$$

Hier setze man nun für die e-Funktion ihre Potenzreihe ein, beachte, daß sowohl

$$\int_{-1}^{+1}\frac{p\,e_{2n}(z)\,dz}{z}\quad\text{als auch}\quad\int_{-1}^{+1}p\,e_{2n}(z)\,z^{2k+1}\,dz$$

verschwinden, weil die $p\,e_{2n}(z)$ mit geradem Index gerade Funktionen sind. Die e-Reihe breche man dann an einer Stelle ab, an der der Fehler kleiner wird als $5\cdot10^{-3}$. Es zeigt sich, daß bereits das folgende Integral eine hinreichende Näherung ist:

$$(159a)\quad q\,e_{2n}(0) = -\,2i(e_{2n})^2 \int_{-1}^{+1} \left(1 + \frac{z^2}{3!} + \frac{z^4}{5!}\right) p\,e_{2n}(z)\,dz\,.$$

Dann ersetze man nur noch $p\,e_{2n}(z)$ durch seine Reihe (153) und erhält dann eine Reihe von Integralen der Form:

$$\int_{-1}^{+1} z^{2n} P_{2\sigma}(z)\,dz\,.$$

Diese sind aber in der Gleichung (125) bereits ausgewertet. Auf diese Weise erhält man dann aus (156):

$$(160)\qquad B_0 = q \cdot 21{,}753;\quad B_2 = -\,q \cdot 0{,}001\,.$$

Der Hertzsche Vektor für das gesamte elektromagnetische Feld ist dann:

$$(161)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{P}_y = -\,q\{ & i\,e^{i\,\mathrm{Sin}\,\eta\,\sin\vartheta} - 21{,}753\,q\,e_0(\mathrm{Sin}\,\eta)\,p\,e_0(\sin\vartheta) \\ & + 0{,}001\,q\,e_2(\mathrm{Sin}\,\eta)\,p\,e_2(\sin\vartheta)\}\,. \end{aligned} \right.$$

Mit Hilfe der Gleichung (143) läßt sich dann die magnetische Feldstärke berechnen, und das Quadrat des absoluten Betrages dieser ergibt die Intensität.

Führen wir die Rechnung durch, so zeigt sich eine bemerkenswerte Schwierigkeit. Der Ausdruck für die Feldstärken nimmt auf der x-Achse und direkt an der beugenden Folie den Wert ∞ an. Dies liegt daran, daß die Reihen nicht überall gliedweise differentiiert werden dürfen, weil auf gewissen Linien die Entwicklungsfunktion alle unendlich groß werden. Man könnte z. B. daran denken, mit Hilfe der Greenschen Formel den Ausdruck für die Feldstärken, der außerhalb der in Frage stehenden Geraden überall gültig ist, in diese hinein fortzusetzen. Doch ist es noch einfacher, nicht die magnetische, sondern die elektrische Feldstärke[1]) zu berechnen. Diese ergibt sich aus $\mathfrak{P}$ durch zweimalige Anwendung der Operation „rot". Da aber

$$\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{P} = \mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{P} - \Delta\,\mathfrak{P}$$

ist und $\mathfrak{P}$ der Schwingungsgleichung genügt, so ergibt sich:

$$\mathfrak{E} = \frac{\nu^2}{c^2}\,\mathfrak{P} + \mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{P}\,.$$

Der Vektor $\mathfrak{P}$ war so bestimmt, daß die Tangentialkompo-

1) Diese ist natürlich nicht gleich der magnetischen Feldstärke, da in der Nähe der Metallfolie stehende Wellen zu erwarten sind.

nenten von $\mathfrak{E}$ an der Oberfläche der beugenden Scheibe Null werden. $\mathfrak{P}$ selber ist aber ebenfalls dort Null. Daraus folgt, daß auch $\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{P}}{\partial y}$ dort verschwinden muß. Nun ist aber der Hertzsche Vektor für die einfallende ebene Welle divergenzfrei, daher entsteht $\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{P}}{\partial y}$ allein durch Differentiation des Teiles von $\mathfrak{P}$, der vom Nullpunkt wegeilende Wellen darstellt, ist also wiederum eine solche und gestattet daher die Darstellung

$$\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{P}}{\partial y} = \sum_n \sum_m B_n^m \, q\, e_n^m (\mathfrak{Sin}\, \eta)\, p\, e_n^m (\sin \vartheta) \cos m(\varphi - \varphi_0).$$

Da nun aber die Funktionen $q\, e_n^m(0)$, wie ein Blick auf die Gleichung (133) lehrt, niemals Null sind, müssen die Koeffizienten der Reihe verschwinden. Die Komponente $\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{P}}{\partial y}$ ist also im ganzen Raume identisch Null. Ebenso zeigt man auch, daß $\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{P}}{\partial x}$ identisch verschwinden muß, jedoch ist $\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{P}}{\partial x}$ von Null verschieden, weil der Bedingung $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ genügt werden muß. Diese Komponente hätten wir durch Differentiation zu berechnen und würden finden, daß der analytische Ausdruck auf der x-Achse zu gelten aufhört, weil wieder dort die Entwicklungsfunktionen unendlich groß werden. Doch ist der Wert von $\mathfrak{E}_x$ auf der x-Achse leicht anzugeben; denn aus Symmetriegründen muß für $y = z = 0$ der Energiestrom die Richtung der x-Achse haben, der elektrische und magnetische Vektor in einer Ebene senkrecht zur x-Achse liegen, woraus sofort folgt:

$$(\mathfrak{E}_x)_{y=z=0} = (\mathfrak{H}_x)_{y=z=0} = 0.$$

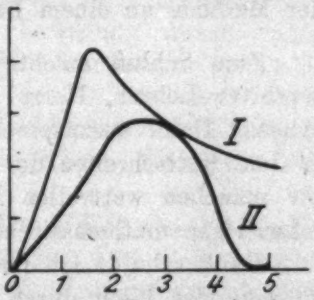


Fig. 1

Auf der x-Achse berechnet sich daher die Intensität allein aus der y-Komponente des elektrischen Vektors; diese stimmt mit $\mathfrak{P}_y$ durchaus überein und wird durch Gleichung (161) dargestellt.

Für $q = 1$ haben wir die Intensitäten auf der x-Achse unmittelbar vor und hinter dem beugenden Schirm berechnet und in einer graphischen Zeichnung veranschaulicht. Die Kurve I stellt die Intensität vor die Kurve II hinter dem

Schirm dar. Die Abszisse ist die Entfernung des Punktes von der beugenden Scheibe, die Ordinate stellt die Intensität in Prozenten der einfallenden Intensität dar; die Wellenlänge ist 2π. Die beiden Kurven berühren sich bei $x = \pi$ und dies ist nur natürlich, da der Ausdruck für $\mathfrak{P}_g$ vor und hinter dem Schirm auf der x-Achse sich nur durch verschiedenes Vorzeichen im Exponenten der e-Funktion unterscheidet. Er liefert also die gleichen Werte dort, wo der imaginäre Teil der e-Funktion verschwindet, und dies tritt bei jedem ganzen Vielfachen von π ein.

Zusammenfassung des physikalischen Teiles

Im § 15 wird gezeigt, wie sich aus der Gestalt des beugenden Ellipsoides das Koordinatensystem herleiten läßt und welcher Gleichung das beugende Ellipsoid in diesem Koordinatensystem genügt. Der Hertzsche Vektor als Integral der Maxwellschen Gleichungen wird eingeführt und das allgemeine Integral der Wellengleichung angegeben, auf elliptische Koordinaten umgerechnet, und die ihm äquivalente Reihenentwicklung gegeben [Gleichung (136—137)]. Der nächste Paragraph zeigt, wie die elektromagnetischen Grenzbedingungen benutzt werden können, um ein spezielles elektromagnetisches Feld wirklich zu berechnen. Der § 17 enthält die Illustration der Methode an einem Beispiel.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. von Laue, meinen ergebenen Dank auszusprechen für das ständige Interesse, das er dem Fortschreiten der Arbeit entgegen gebracht hat, sowie für manchen wertvollen Rat und Aufmunterung bei den oft schwierigen mathematischen Untersuchungen.

Dank schulde ich ferner dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, das mich durch Gewährung von Geldmitteln in die Lage versetzte, numerische Rechnungen von anderer Seite ausführen zu lassen.

Fräulein L. Wohlleben unterstützte mich in freundlicher Weise bei der Auswertung der Integralgleichungen und bei anderen orientierenden Rechnungen.

(Eingegangen 16. Mai 1927)

2. *Über die Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch das Licht;* von *W. Pospišil*

I. Experimenteller Teil

1. *Der Zweck der vorliegenden Arbeit* war durch Messungen der Beweglichkeit mikroskopischer Teilchen bei verschieden intensiver Beleuchtung quantitativ zu konstatieren, ob und und in welchem Maße das benutzte Licht diese Bewegung beeinflussen kann.

2. *Übersicht der älteren, ähnliches Ziel verfolgenden Arbeiten.*[1]) Regnauld (1858) beobachtete auf kugelförmigen Partikeln von 0,25 μ Durchmesser, daß ihre Bewegung durch Verschwächung des einfallenden Lichtes verkleinert werde, und er findet deswegen die Ursache der Brownschen Bewegung in den Flüssigkeitsströmungen, welche durch die Wärme des von den Partikeln absorbierten Lichtes hervorgerufen werden. Zu derselben Anschauung ist S. Exner (1867) geführt worden. Exner hatte die Bewegung verschiedener Substanzen mittels eines Gitters im Mikroskopokular gemessen und fand die Bewegung bedeutend größer bei einer intensiveren Beleuchtung. Beide Arbeiten leiden an dem Umstand, daß die mit der Temperatur veränderliche Viskosität der Suspension nicht berücksichtigt wird.

Nachdem schon von Carbonelle (1874) die kinetische Ursache nach der Gastheorie ausgesprochen wurde, untersucht Gouy (1888) qualitativ verschiedene äußere und innere Einflüsse auf die Brownsche Bewegung und berichtet, daß er bei einer Lichtintensitätsänderung im Verhältnis 1:1000 keine Änderung in der Größe der Bewegung wahrnehmen konnte. Gouy sagt: „La lumière ne joue donc aucun role sensible

1) Bezüglich der Literaturangaben sei auf die Monographie de Haas-Lorentz, „Die Brownsche Bewegung", Sammlung Wissenschaft, verwiesen.

dans le mouvement brownien" (C. R. *109*. p. 104. 1889). Gouy hatte aber die Bewegung nicht gemessen und suchte vielmehr die Nichtexistenz und auffälligere Änderungen der Bewegung.

Auch Meade Bache (1894) hatte keine Einwirkung des Lichtes auf die Brownsche Bewegung gefunden.

Trotzdem referiert Koláček (1889) über die Gouysche Arbeit folgendermaßen: „Referent meint, hierin (d. h. in der Brownschen Bewegung) nichtsdestoweniger eine Art radiometrischen Wirkung zu erblicken, zu deren Entfernung bei der äußersten Feinheit und Beweglichkeit der Teilchen Belichtungen gehören würden, die eine Beobachtung der Erscheinung ausschließen". (Beiblätter 13. S. 877. 1889).

Quincke (1898) sieht die Ursache der Bewegung in der Beleuchtung, indem die das Partikel einhüllende Schicht ungleichmäßig erwärmt wird.

Aus der Zeit nach den entscheidenden theoretischen Arbeiten von Einstein (1905) und Smoluchowski (1906) sei erwähnt die auch nur qualitative Untersuchung Svedbergs („Existenz der Moleküle" S. 98) über den Einfluß der α-, β- und kurzwelligen Strahlen auf die Bewegung der Kolloidpartikelchen, mit negativem Erfolg, und daß V. Henri (1908) bei einer sehr intensiven Beleuchtung, welche zu den kinematographischen Aufnahmen nötig wurde, das mittlere Quadrat der Verschiebungen der Partikel viermal größer gefunden hatte, als nach der Einsteinschen Formel zu erwarten war.

Nach der glänzenden Bestätigung der Einsteinschen Formel für das mittlere Quadrat der Verschiebungen $\overline{\Delta_x^2}$ der Partikeln in einer fest gewählten Richtung x

$$\text{(I)} \qquad \overline{\Delta_x^2} = \frac{RTt}{N 3\pi \zeta r},$$

wo R die Gaskonstante, T absolute Temperatur, t die Zeit, N die Loschmidtsche Zahl, ζ die Viskosität der Flüssigkeit, r den Radius der kugelförmigen Partikeln bedeutet, durch die Arbeiten von Perrin und Svedberg ist zu erwarten, daß eine intensive Beleuchtung die Brownsche Bewegung nur in dem Maße vergrößern kann, soweit sie die Temperatur der suspendierenden Flüssigkeit erhöht und ihre innere Reibung herabsetzt.

3. *Die Arbeitsmethode des Autors.* Als Maß der Beweglichkeit der Brownschen Teilchen diente nach der Einsteinschen Formel (1) das mittlere Quadrat der Verschiebungen. Die Positionen der Teilchen wurde in Zeitintervallen von 10 Sek. mittels des Abbeschen Zeichenapparates auf das Millimeterpapier aufgezeichnet, dann wurden die Verschiebungen Δ_x und Δ_y in zwei zueinander senkrechten Richtungen abgelesen, quadriert und das Mittel von ihnen $\overline{\Delta_{x,y}^2}$ berechnet. Die beiden Richtungen x, y sind nur wegen der besseren Kontrolle und Verläßlichkeit berücksichtigt worden. Dies geschah für eine sehr schwache Beleuchtung, welche noch eine verläßliche Beobachtung zuließ und für eine intensive Beleuchtung. Die dazu gehörigen Verschiebungen bezeichnen wir $\overline{\Delta_0^2}$ und $\overline{\Delta_i^2}$.

Die gemessenen Verschiebungen wurden dann umgerechnet auf dieselbe Temperatur (293° absol.) und auf die zu dieser gehörige Viskosität nach der Formel

$$\overline{\Delta_0^2}_{\text{red}} = \overline{\Delta_0^2}\frac{293\,\zeta_0}{T_0\,\zeta_{293}}, \quad \text{bzw.} \quad \overline{\Delta_i^2}_{\text{red}} = \overline{\Delta_i^2}\frac{293\,\zeta_i}{T_i\,\zeta_{293}},$$

(wo T_0, ζ_0, T_i und ζ_i die gemessenen Temperaturen und Viskositäten bedeuten), und erst dann sind diese reduzierten Mittel verglichen worden. Die Gefahr einer zu großen Extrapolation droht hier nicht, weil es sich nur um wenige Zehntel von Grad handelt.

Etwaigen Überschuß von $\overline{\Delta_i^2}_{\text{red}}$ über $\overline{\Delta_0^2}_{\text{red}}$, der eben nach dem oben gesagten nicht zu erwarten ist, nennen wir die *Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch das Licht* und es ist dann eine Erklärung für ihn zu suchen.

4. *Die Apparatur.* Nach längeren mißerfolgten Messungen an Toluolemulsionen im Wasser verfertigte ich eine für meinen Zweck sich gut bewährende Beobachtungsküvette mit den Dimensionen $1 \times 1 \times 0{,}1$ mm, welche eine Menge von etwas über 0,1 mg Emulsion und ein Thermoelement aufnehmen konnte.[1]) (Fig. 1.) Die sonstige Apparatur zeigt die Fig. 2.

1) Die Küvette verfertigt man auf folgende Weise. Auf das Unterlageglas wird mit dem Balsam ein glattes, dünnes Deckgläschen aufgeklebt und nach dem Eintrocknen wird dieses mit dem Diamanten zweimal länglich in einer Entfernung von 1 mm eingeritzt, mittels Xylol freigemacht und in drei Teile gebrochen. Der mittlere enge Streifen wird

Als Lichtquelle diente bei den endgültigen Messungen eine Nernstsche Glühlampe, weil sich die Bogenlampe wegen ihrer unvollkommenen Stabilität zu diesem Zwecke nicht gut eignete.

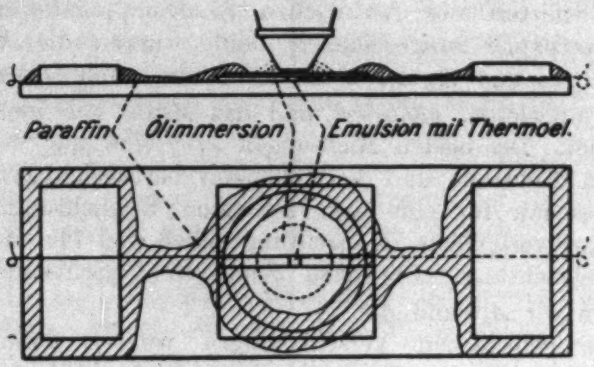


Fig. 1

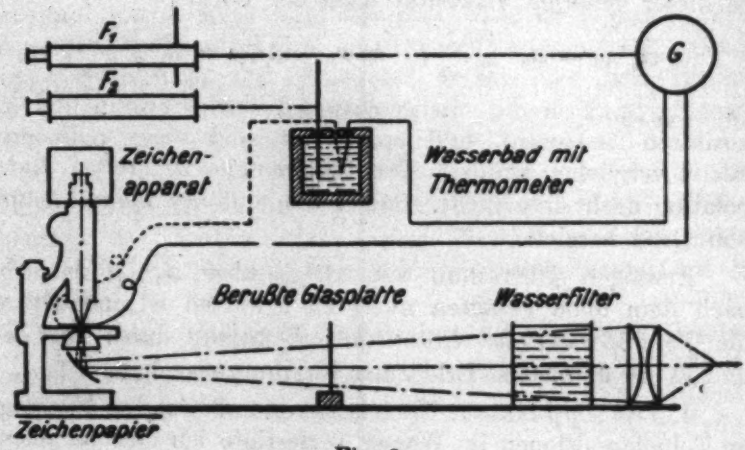


Fig. 2

Es wurde mit einer Ölimmersion und 3560maligen Vergrößerung gearbeitet, welche einer Bildentfernung von 47 cm entsprach. Die Größe der suspendierten Teilchen von *Mastix*,

---

in der Hälfte gebrochen und alle vier Stücke werden wieder auf ein Glas, wie die Fig. 1 zeigt, so aufgeklebt, daß sich in den einen Ritz noch die dünnen Thermoelementdrähte einbetten lassen. Das neue Deckgläschen über der Emulsion wird mit Paraffin abgedichtet.

Gummigutt und *Ruß* war nach der Art der endgültigen Messungen nicht unbedingt notwendig zu kennen; sie war geschätzt mittels des Zeichenapparates und mehrerer auf ein Papier gezeichneten Kreise von 1, 2, 3, ... mm Radius, welche einer wirklichen Größe von 0,28, 0,56, 0,84, ... μ entsprachen.

Die Temperaturänderungen in der Emulsion konnten mit dem Thermoelemente Konstantan-Nickelin bis auf Tausendstel von Grad bestimmt werden, aber es genügte vollkommen, ihren Wert nur auf Zehntel von Grad zu messen. Die Viskosität der benutzten Flüssigkeit und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur wurde mit einem Kapillarviskosimeter durchgemessen.

5. *Die Hauptmessungen und ihre Resultate.* Die ersten einigen Tausende von Punktierungen, welche bei verschiedenen Lichtquellen und Intensitäten an Toluol-, Mastix-, Gummigutt-, Tusche-, Zimmerstaub und Rußsuspensionen im Wasser vorgenommen wurden, brachten nicht genug sichere und einwandfreie Resultate, sie waren nur eine notwendige Schulung in der Handhabung der endlichen Messungen. Aus diesen sei nur angeführt:

a) *die Messung der Bewegung der Gummigutteilchen im Lichte, welches sie nicht absorbieren.* Es wurde an einer wäßrigen Gummiguttemulsion mit Teilchenradius von 0,22 bis 0,35 μ eine Reihe von 500 einzelnen Punktierungen durchgeführt. Eine Hälfte von ihnen bei einer intensiven Beleuchtung mittels der Nernstschen Glühlampe und die zweite Hälfte bei demselben Licht, welches noch durch eine 8 cm dicke Schicht von starker alkoholischer Gummiguttlösung filtriert wurde, welche alles Licht, die rechte Seite des optischen Spektrums, das von den Teilchen absorbiert werden konnte, entfernte. Die Temperaturunterschiede in der Emulsion betrugen 0,3—1° C.

Nach der Reduktion folgt für das Verhältnis der Verschiebungen

$$\overline{\Delta^2}_{\text{filtr. Licht}} : \overline{\Delta^2}_{\text{weißes Licht}} = 100 : 107{,}6$$

b) *Messungen an denselben Kohlenteilchen.* Die Orientierungsmessungen an Kohlenteilchen haben eine größere

Geschwindigkeitssteigerung der Bewegung mit der Lichtintensitätszunahme gezeigt.[1])

Weil es sich um nichtkugelförmige Teilchen handelt, für welche man die veränderliche Widerstandsformel (analoge Formel zum Stokesschen Fallgesetz) nicht kennen kann und damit auch der Fehler aus der Wahl von nicht gleichgroßen Teilchen bei verschiedener Beleuchtung ausgeschieden wäre, wurden die Messungen auf folgende Art durchgeführt. Das Sehfeld wird intensiv beleuchtet, dann wird in den Strahlengang des Lichtes eine stark berußte Glasplatte gestellt (Fig. 2), welche nur soviel Licht durchläßt, damit noch die Teilchen beobachtet werden können. In diesem Lichte machte ich an einem Teilchen 10—60 Punktierungen, und ohne das Teilchen zu verlieren, entfernte ich die Rußplatte, und an denselben Teilchen zeichnete ich eine beiläufig gleichgroße Anzahl von seinen Positionen ein. Aus beiden diesen Reihen werden nur soviel erste Punktierungen in Rechnung gezogen, wieviel die kürzere von ihnen enthält.

Bei dieser Methode fallen viele Punktierungen leer aus; hauptsächlich wegen des vorzeitigen Verlustes des Teilchens. Weil das Wasser infolge seiner kleinen Viskosität eine zu lebhafte Bewegung erlaubt, wurde als Suspensionsflüssigkeit eine Mischung von Wasser und Glyzerin im Volumenverhältnis 2:1 benutzt, welche bei 20° C das spezifische Gewicht 1,088 hat. Ihre Viskosität beträgt bei den Temperaturen 18, 19, 20, 21° C die absoluten Werte: 0,0286, 0,0276, 0,0266, 0,0256.

Auf diese Art wurden an 13 Rußpartikeln zwei Reihen von Punktierungen, jede mit 250 zählbaren Punktierungen, gewonnen. Die Temperaturunterschiede betrugen 0,7° C. Nach der Reduktion bekommt man

$$\overline{\Delta_0^2} : \overline{\Delta_i^2} = 100 : 147.$$

c) *Vergleichende Messungen.* Mit der sub b) beschriebenen Methode wurden über Zwölfhundert zählbaren Punktierungen an Mastix-, Gummigutt- und Rußteilchen durch-

1) Die Kohlenteilchensuspension wurde nach verschiedenen mißerfolgten Versuchen auf folgende einfache Weise vorbereitet. Der käufliche Ruß wird mit Wasser geschüttelt und nach seinem Herabsetzen zeigt das Mikroskop in dem obenstehenden klaren Wasser suspendierte Rußteilchen verschiedener Form und Größe.

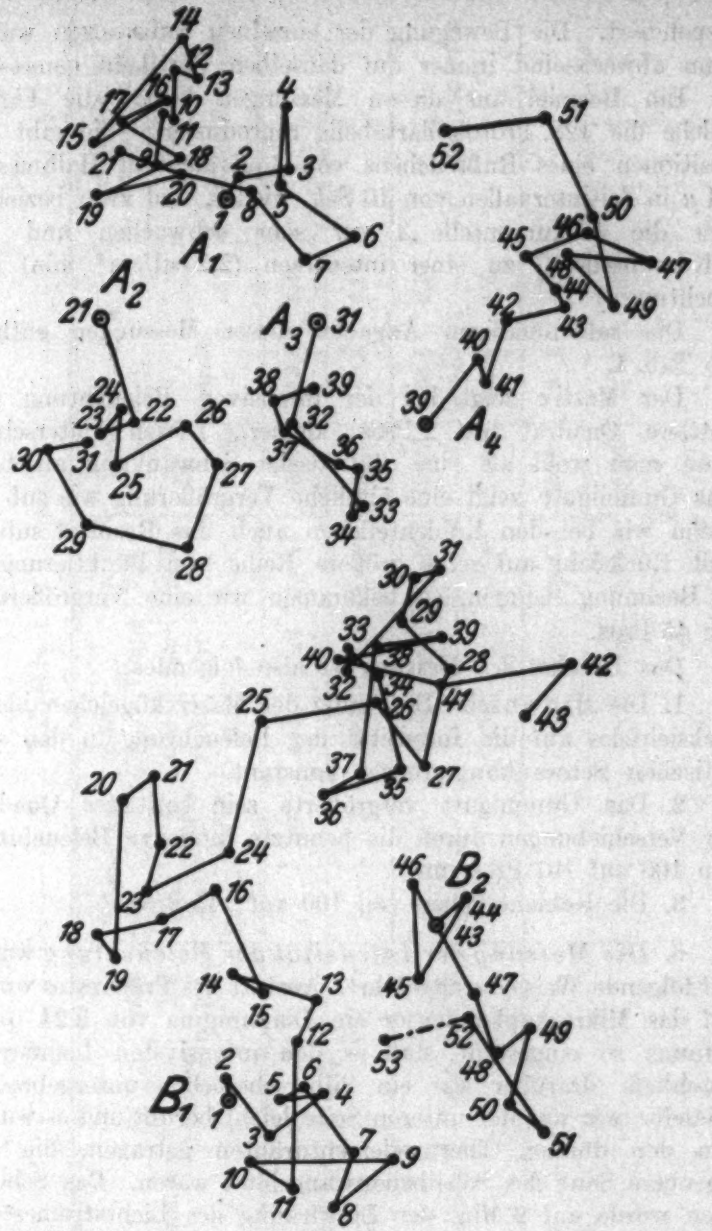


Fig. 8

geführt. Es wurden immer *gleichzeitig* in derselben Emulsion Mastix- und Rußteilchen und Gummigutt- und Rußteilchen

suspendiert. Die Bewegung der einzelnen Substanzen wurde dann abwechselnd immer auf denselben Partikeln gemessen.

Ein Beispiel aus diesen Messungen bringt die Fig. 3, welche die 128. Protokollartabelle reproduziert. Sie gibt die Positionen eines Rußteilchens von äquivalentem Halbmesser 0,4 μ in Zeitintervallen von 10 Sek. wieder, und zwar beziehen sich die 4 Kurventeile *A* zur sehr schwachen und die 2 Kurventeile *B* zu einer intensiven (2,2 cal/cm² min) Beleuchtung.[1])

Die zahlenmäßigen Angaben dieser Messungen enthält die Tab. 1.

Der Mastix zeigt bei der intensiven Beleuchtung das mittlere Quadrat um 2 Proz. kleiner. Diesen Unterschied kann man wohl als eine statistische Schwankung ansehen. Das Gummigutt zeigt eine ähnliche Vergrößerung wie sub a). Wenn wir bei den Kohlenteilchen auch das Resultat sub b) (mit Rücksicht auf seine größere Reihe von Punktierungen) in Rechnung nehmen, so bekommen wir eine Vergrößerung um 45 Proz.

Das Resultat der Messung ist also folgendes:

1. Die Brownsche Bewegung der Mastixkügelchen bleibt rücksichtslos auf die Intensität der Beleuchtung in den statistischen Schwankungsgrenzen konstant.

2. Das Gummigutt vergrößerte sein mittleres Quadrat der Verschiebungen durch die benutzte intensive Beleuchtung von 100 auf 107 Proz. und

3. Die Kohlenteilchen von 100 auf 145 Proz.

6. *Die Messung der Intensität der Beleuchtung* wurde auf folgende Weise durchgeführt. Anstatt des Präparates wurde auf das Mikroskopkondensor ein Diaphragma von 2,24 qmm Öffnung so eingestellt, daß es den intensivsten Lichtstrom durchließ. Darüber war ein Silberscheibchen untergebracht. Dasselbe war auf der unteren Seite leicht berußt und es wurde von den dünnen Thermoelementdrähten getragen, die auf die obere Seite des Scheibchens angelötet waren. Das Scheibchen wurde auf 2 Min. der Einwirkung des Lichtstromes be-

1) Wie man sieht, wurde die Punktierung einigemal (auf 2—3 Sek.) unterbrochen und das Zeichenpapier verschoben, damit nicht zu viele Aufzeichnungen auf eine kleine Fläche kämen.

Tabelle I

Prot.-tabelle	Substanz	r 10^{-4}cm	Zahl der Teilchen	Beleuchtung: filtr. mit Rußpl.	Beleuchtung: Nernst Lampe	Zahl der zählbaren Δ	Temperatur C°	Viskosität ζ	Verschiebung $\overline{\Delta^2_{x,y}}$: im Ganzen	Einzeln	cm^2/sec 10^{-9}	Verhältnis der Verschiebungen: vor Reduktion	nach Reduktion
125 bis 139	Mastix . . .	0,45	7	/	—	225	18,3	0,0283	35800	159,1	3,14	100 : 101	100 : 98
			7	—	/	225	19,1	0,0275	36010	160,5	3,17		
	Gummigutt.	0,37	7	/	—	240	19,1	0,0275	48620	202,6	4,00	100 : 110	100 : 106
			7	—	/	240	20,1	0,0265	53610	223,4	4,41		
	Ruß	0,4	5	/	—	181	18,3	0,0278	30270	167,2	3,30	100 : 146,8	100 : 141,7
			5	—	/	181	19,6	0,0269	44420	245,5	4,84		

lassen und aus der graphischen Darstellung des Galvanometerausschlages (Fig. 4, Kurve *A*) wurden dann die Wärmeverluste abgemessen. So bekommt man einen linearen Zuwachs der Temperatur des Scheibchens während der Beleuchtung (Fig. 4, Kurve *B*).[1])

Für die mittlere Intensität *I* des Lichtstromes wurde aus sieben Messungen

$$I = 2{,}15 \pm 0{,}15 \text{ cal/qcm min} = 2{,}2 \text{ cal/qcm min}$$

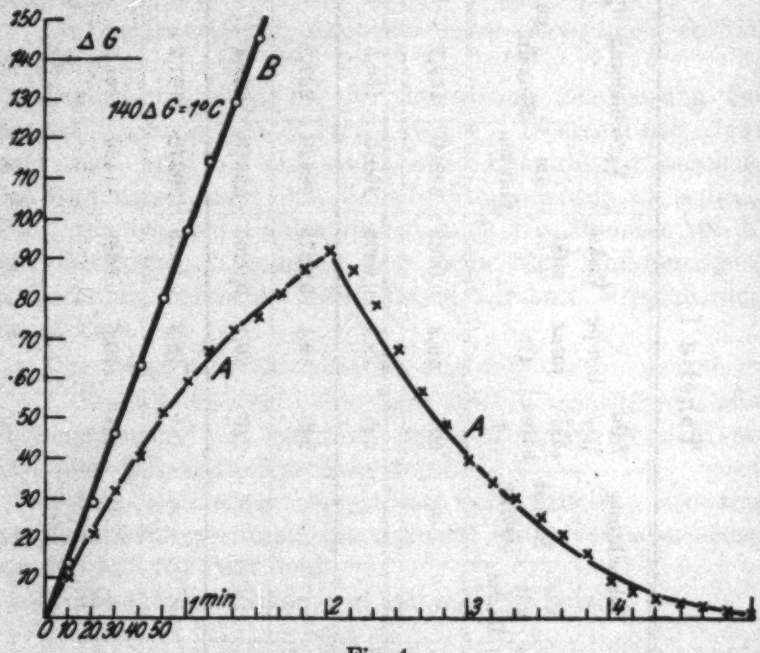


Fig. 4

gefunden. Von dieser strahlenden Energie kann man voraussetzen, daß sie ausschließlich den optischen Wellenlängen angehört, denn die anderen Wellenlängen wurden von dem Wasserfilter und zahlreichen Glasschichten der Apparatur beseitigt.[2])

Die bei den Punktierungen benutzte sehr schwache Beleuchtung konnte mit dieser Methode nicht gemessen werden.

---

1) Bezieht sich zu einem Scheibchen von 1,011 g Gewicht.

2) Mit derselben Methode wurde konstatiert, daß nur das Wasserfilter (10 cm Wasserschicht) aus dem gesamten Energiestrom 79 Proz. absorbiert.

Weil der absoluten Größe dieser Beleuchtung keine wesentliche Bedeutung zukommt, wurde sie bloß abgeschätzt. Sie betrug bedeutend weniger als 0,001 der intensiven Beleuchtung.

7. *Die Avogadro-Loschmidtsche Zahl N* habe ich wegen der Kontrolle der absoluten Größe der Verschiebungen aus 1678 Punktierungen, welche auf den Mastix und Gummiguttemulsionen bei sehr schwacher Beleuchtung gemacht wurden, berechnet und bekam für sie den Wert $N = 6{,}22 \cdot 10^{23}$.

II. Besprechung der Resultate

8. *Über die Verläßlichkeit der Resultate.* Die Temperatur und Viskosität wurden so gemessen und berücksichtigt, daß in dieser Hinsicht kein Zweifel entstehen kann. Auch die Größe der Teilchen und die verschiedene Form der Rußteilchen bleiben auf die Resultate ohne Einfluß, weil sich die auf sie bezogenen Größen bei der Bestimmung der Verhältnisse eliminieren.

Die Hauptaufmerksamkeit müssen wir den möglichen Strömungen in der Flüssigkeit widmen, sie sind die wundeste Stelle der Arbeiten dieser Art. Daß die vorliegende Arbeit auch in dieser Hinsicht einwandfrei ist, geht aus folgendem hervor:

a) Die Beobachtungsküvette wurde deshalb so klein gemacht, damit die ganze Flüssigkeit gleichmäßig erwärmt wäre und keine Ursache zu Strömungen entstehen möchte.

b) Das gleichzeitige Suspendieren von Mastix und Kohlenteilchen hatte eben den Zweck, zu beweisen, daß in der intensiv beleuchteten Flüssigkeit wirklich keine Strömung vorhanden war. Denn sonst müßten alle Substanzen dieselbe Vergrößerung zeigen, wenn sie durch Strömungen verursacht sein sollte. Das Resultat bestätigt die obere Behauptung.

c) Daß die Bewegung der Kohlenteilchen auch während der intensiven Beleuchtung den Charakter einer reinen Brownschen Bewegung trug, kann man folgendermaßen nachprüfen. Nach der Einsteinschen Formel sollen die $\overline{\Delta^2}$, welche den Zeiten t, $2t$, $3t$... entsprechen, im Verhältnis 1:2:3... stehen. Aus den Diagrammen kann man jetzt auch die Verschiebungen zwischen der 1. und 3., der 2. und 4. usw,, und zwischen der 1. und 4., der 2. und 5. Position usw. ablesen und die $\overline{\Delta^2}$ berechnen.

So wurde gefunden, daß die $\overline{\Delta^2}$, welche den Zeiten 10, 20, 30 Sek. entsprechen, im Verhältnis stehen:

1:2,02:2,81.... für die schwache Beleuchtung, und
1:1,95:2,86.... für die intensive Beleuchtung.

Dieses Resultat kann man mit Rücksicht auf die statistische Methode und die fallende Zahl der zur Verfügung stehenden Beobachtungen (166 für 20 Sek. und 151 für 30 Sek.) als gut bezeichnen. Die Abweichungen betragen in der Reihenfolge 1, 6, 2,5, 5 Proz. Wenn in der Flüssigkeit nur eine Spur von Strömungen vorhanden wäre, so wäre auch die Bahn der Teilchen teilweise gestreckt und die Quadrate müßten dann enorm steigen.

Für die Vergrößerung der Bewegung der Kohlenteilchen für die Zeiten von 20 und 30 Sek. wurde nach der vorigen Methode gefunden, daß sie

für die Zeit von 20 Sek. 37 Proz.,
„ „ „ „ 30 „ 45 „ beträgt.

Aus vorigen Ausführungen folgt, daß die vorliegenden Resultate verläßlich sind und daß auch die vergrößerte Bewegung der Kohlenteilchen rein *brownisch* war.

9. *Die Folgerungen aus den Messungen* sind:

1. *Die Brownsche Bewegung existiert auch ohne Beleuchtung, in der optischen Dunkelheit.* Weil die Bewegung der Mastixteilchen unverändert bleibt, wenn die Beleuchtung von einer sehr niederen zu einer mehr als tausendmal höheren Intensität gesteigert wird, so wäre jeder Zweifel, daß die Bewegung plötzlich aufhört, wenn die letzte optische Strahlung verschwindet, unlogisch.

2. *Das absorbierte Licht vergrößert die Brownsche Bewegung.* Damit soll die allgemein akzeptierte Gouysche Anschauung (Abs. 2) korrigiert werden. Der Irrtum von Gouy ist leicht erklärlich. Unter den beiden Kurventeilen *A* und *B* (Fig. 3) kann man wohl keinen auffallenden Unterschied wahrnehmen, und trotzdem ist das mittlere Quadrat der Verschiebungen in *B* um 40 Proz. größer als in *A*. Und wenn wir bedenken, daß die eingezeichneten geraden Kurvenstrecken in Wirklichkeit wieder verwickelte Brownsche Linien sind, so sieht

man, daß es unmöglich ist, die behandelte Vergrößerung unzahlenmäßig zu konstatieren.

10. *Die Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch das Licht läßt sich im Rahmen der kinetischen Theorie nicht auslegen.*

a) Die einfachste Erklärung dieses Phänomens ist in der Erwärmung der das beleuchtete Teilchen umgebenden Flüssigkeitsschichten zu suchen. Die von den Teilchen absorbierte strahlende Energie wird als Wärme den nächsten Flüssigkeitsschichten abgegeben und durch ein *stationäres* Temperaturgefälle wird sie in die ganze Flüssigkeit geleitet. Demnach befindet sich das Teilchen ständig in einer wärmeren Flüssigkeit als das Thermoelement anzeigt. Wir wollen jetzt prüfen, ob das Teilchen und die nächsten Flüssigkeitsschichten genügend hohe Temperaturen erreichen konnten, daß die gemessene Bewegungsvergrößerung eintreten möchte.

Aus der Einsteinschen Formel folgt

$$\overline{\Delta_0^2} : \overline{\Delta_1^2} = \frac{T_0}{\zeta_0} : \frac{T_1}{\zeta_1}.$$

Versuchsweise finden wir, daß die nächste Flüssigkeitsumgebung bei den Kohlenteilchen um 9,3 ° C über die Temperatur des Thermoelementes erwärmt sein müßte, wenn die 45 proz. Vergrößerung stattfinden soll.

Aus der Wärmeleitungstheorie folgt, daß in einem stationären Zustande eine Kugelschale von den Radien r_1 und r_2 $(r_1 < r_2)$ eine Wärmemenge Q

$$Q = 4\pi k \frac{(T_1 - T_2) r_1 r_2}{r_2 - r_1}$$

in der Zeiteinheit passieren läßt, wenn k den Wärmeleitungskoeffizienten, und T_1, T_2 $(T_1 > T_2)$ die Temperaturen der inneren und äußeren Kugelfläche bedeuten. Das Teilchen absorbiert aus dem Lichtstrom I eine Wärmemenge Q'

$$Q' = \pi \varrho^2 I a,$$

wo $a = 0{,}95$ den Absorptionskoeffizienten und $\varrho = 4 \cdot 10^{-5}$ cm den Radius der als kugelförmig betrachteten Kohlenteilchen bedeutet. Für den stationären Zustand ist $Q = Q'$. Für den Temperaturunterschied $\Delta T = T_1 - T_2$, welcher zwischen

der innersten Flüssigkeitsschicht mit Radius $r_1 = \varrho$ und eine sehr entfernten Schicht r, $(r > \varrho)$ besteht, bekommen wir

$$\Delta T = \frac{Ia}{4k}\varrho = 0{,}0003^\circ\,\mathrm{C}\,^{1})$$

Die nötige Temperaturdifferenz beträgt 9,8° C, die wirklich mögliche 0,0003° C. Wir sehen, daß die Erklärung unserer Erscheinung durch die Erwärmung der Teilchenumgebung nicht gelingt.

b) Wenn wir außer der obigen Erwärmung der Flüssigkeit noch einen möglichen Temperatursprung an der Grenzfläche Teilchen-Flüssigkeit voraussetzen und so die Erklärung nur durch die erhöhte kinetische Energie des Teilchens suchen, so finden wir, daß dieser Sprung bei den Kohlenteilchen 132° C betragen müßte, wenn die gegebene Vergrößerung stattfinden sollte.[2]) Die Temperatur der Kohlenteilchen müßte dann einen unzulässlichen Wert von 152° C erreichen.

c) Die behandelte Erscheinung erinnert an den Crookesschen Radiometer. Die unter dem Einfluß des Lichtes lebhafter sich bewegenden Rußteilchen sind *ein mikroskopischer Flüssigkeitsradiometer*. Wenn wir dieselbe auf die übliche Weise durch den Rückstoß der erwärmten Flüssigkeitsmoleküle zu erklären versuchen, so stoßen wir auf folgendes Dilemma. Entweder müssen die erwärmten Moleküle so hohe Temperatur besitzen, daß die gefundene Vergrößerung eintreten kann, und wir finden wie im Falle sub b), daß sie bis auf 152° C erwärmt sein müßten, was der Wärmeleitungstheorie widerspricht, oder wenn wir diese berücksichtigen, bekommen wir, daß die Moleküle wie in dem Falle sub a) nur so eine Erhöhung ihrer kinetischen Energie erfahren könnten welche einer Temperaturerhöhung von nur 0,0003° C entspricht und die Vergrößerung kann dann nicht eintreten.

11. *Versuch einer Erklärung der Erscheinung.*

a) *Kann die Bewegungsvergrößerung photoelektrisch erklärt werden?* Setzen wir voraus, daß das von den Kohlenteilchen absorbierte Licht teilweise zur Emission der Photo-

---

1) Das Leitungsvermögen k des benutzten Gemisches Wasser-Glyzerin wurde zu $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

2) Berechnet aus dem Verhältnis $\overline{\Delta^2}_0 : \overline{\Delta^2}_1 = T_0 : T_1$.

elektronen dient. Die Rückstöße, welche diese Emission begleiten, möchten dann die Brownsche Bewegung der Teilchen vergrößern. Diese Idee wollen wir jetzt auf unserem konkreten Falle durch folgende Umschlagrechnung prüfen.

Das Kohlenteilchen machte in einer Sekunde die mittlere räumliche Verschiebung $\bar{\Delta} = 1 \cdot 10^{-4}$ cm. Betrachten wir sie als eine geradlinige. Bei der intensiven Beleuchtung absorbierte das Teilchen die Energie $W = 7{,}3 \cdot 10^{-3}$ erg/sec und seine räumliche Verschiebung betrug $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Die Bewegungsvergrößerung $d\Delta = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm/sec. Dieser Zuwachs $d\Delta$ stammt nicht aus der Molekularbewegung der Flüssigkeit und das Teilchen verbraucht nach dem Stokesschen Gesetze die Energie

$$W_0 = 6\pi\zeta\varrho(d\Delta)^2 = 8{,}9 \cdot 10^{-15} \text{ erg/sec}$$

um ihn zu vollziehen. Zur Berechnung der Bewegungsenergie W_1, welche das Teilchen durch die vorausgesetzte Elektronenemission bekommen kann, benutzen wir folgenden Satz, der unmittelbar aus der Impulsgleichheit folgt.

Aus der Energie e eines Emissionsvorganges bekommt der Körper m_1 die Energie e_1 und der Körper m_2 die Energie e_2 so, daß das Produkt Energie × Masse konstant bleibt.

$$e_1 m_1 = e_2 m_2, \qquad e_1 + e_2 = e.$$

Weil die Masse des Kohlenteilchens $m_1 = 4 \cdot 10^{-13}$ g ungemein größer als die des Elektrons $m_2 = 9 \cdot 10^{-28}$ g ist und setzen wir $e = W$ und $e_1 = W_1$, so bekommen wir einfach $W_1 = W m_2/m_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-17}$ erg/sec. Weil $W_0 > W_1$, sehen wir, daß auch in dem Falle, wenn die gesamte absorbierte Energie photoelektrisch verbraucht und dabei alle Elektronen in derselben Richtung emittiert würden, die Rückstoßkräfte nicht genügen die beobachtete Vergrößerung zu verursachen. — Man könnte trotzdem auf der photoelektrischen Erklärung unter der Annahme verharren, daß das emittierte Elektron bei der Zurückkehrung dem ionisierten Brownschen Partikel einen kleinen Teil seiner Bewegungsenergie zurückgibt.[1])

1) Z. B. wenn ein Elektron, welches mit dem Quant $h\nu = 5 \cdot 10^{-12}$ erg (berechnet für violettes Licht) emittiert wurde, nur $^1/_5$ Proz. seiner Bewegungsenergie dem Teilchen zurückgibt, würde schon die nötige Energie W_0 gedeckt sein.

b) *Die molekulare und die Brownsche Bewegung und ihre Vergrößerung durch das Licht ist eine Folge der Strahlung.* Betrachten wir die molekulare Bewegung als keine hypothetische, sondern als eine experimentelle Tatsache. Wenn wir die mechanische Weltanschauung verlassen, so handelt es sich darum, wie die Bewegung von einem energetischen Standpunkte aus zu erklären wäre.

Jedes Massenteilchen, dessen Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes liegt, steht durch unaufhörendes Strahlen mit der Umgebung im dynamischen Temperaturgleichgewichte. Von dieser Strahlung setzen wir voraus, daß sie sich nicht nur quantenhaft, sondern auch strahlenartig abspielt, das ist, daß ein Energiequantum ε in einer festen Richtung gestrahlt (emittiert oder absorbiert) wird. Jeder dieser Akte wird mit einem Impuls $\varepsilon/f(c)$ begleitet. $f(c)$ bedeutet eine Funktion der Lichtgeschwindigkeit.[1])

Da die Strahlung vollkommen unregelmäßig, sagen wir „brownisch" vor sich geht, so wird das Massenteilchen durch die Impulse hin und her bewegt. Auch ein einziges in einem Vakuum schwebendes Massenteilchen macht die Brownsche Bewegung. Eine geradlinige Molekularbewegung existiert praktisch nicht Die Umwandlung eines Bruchteiles der strahlenden Energie in die Bewegungsenergie des Teilchens und umgekehrt äußert sich durch den Dopplerschen Effekt. Wenn der Beweis gelingen wird, daß auch bei dieser Anschauungsweise die mittlere kinetische Energie eines Massenteilchens gleich $3RT/2N$ ist, so können wir uns auch von diesem Standpunkte aus die schönen Resultate der kinetischen Gastheorie aneignen.

Die zwei konstatierten Tatsachen (Abs. 9) sind jetzt leicht qualitativ erklärbar. Die Brownsche Bewegung dauert auch in der optischen Dunkelheit, weil bei der gewöhnlichen Temperatur die Moleküle und die Teilchen im langwelligen, unsichtbaren Gebiete strahlen. Absorbiert das Teilchen aus dem optischen Energiestrom die Energie W, so wird seine Brownsche Bewegung durch diese Absorption, weil sie nur in einer Richtung geschieht, nicht beeinflußt, sondern erst

1) Der Molekularstrahlungsdruck kann größer als der Bartolli-Maxwellsche ε/c sein.

durch die langwellige, brownische Wiederausstrahlung derselben wird sie gesteigert.

Im Mangel einer strengen Theorie versuchte ich durch folgende Überlegung auch zu einem quantitativen Aufschlusse darüber zu gelangen. Das fast vollkommen schwarze Kohlenteilchen tauscht mit der Umgebung in einer Sekunde die Energie $W^* = 8\pi\varrho^2\sigma T^4$ aus, wo $4\pi\varrho^2$ die Teilchenoberfläche und σ die Stefan-Boltzmannsche Konstante bedeutet. Während der intensiven Beleuchtung ist seine gesamte brownisch gestrahlte Energie gleich $W^* + W$.

Die Energie W^* bestehe aus n-Quanten, von deren Größe wir nichts voraussetzen. Legen wir durch das Teilchen eine feste Achse x. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Quantum so strahlt, daß seine x-Komponente des Strahlungsdruckes in die $+x$ oder $-x$-Richtung fällt, ist gleich groß und ist $^1/_2$. Für diesen Fall folgt aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß aus den n-Quanten ein Überschuß q

$$q = \frac{n}{2^n}\binom{n}{\frac{n}{2}} = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}$$

in der einen oder anderen Richtung ($+x$ oder $-x$) zu erwarten ist. Dieser Überschuß q, multipliziert mit den zugehörigen elementaren Energien und dividiert mit $f(c)$, liefert die wahrscheinliche resultierende Kraft, welche das Teilchen verschiebt.

Die Verschiebung Δ ist also proportionell der Quadratwurzel aus der gestrahlten Energie und die Quadrate $\overline{\Delta^2}$ sind proportionell der gestrahlten Energiemenge W^*, bzw. $W^* + W$. So folgt für das Verhältnis

$$\overline{\Delta_0^2} : \overline{\Delta_i^2} = W^* : (W^* + W) = 8\sigma T^4 : (8\sigma T^4 + IA).$$

Wenn wir in die letzte Gleichung die Zahlenwerte ($\sigma = 5{,}65 \cdot 10^{-5}$ erg/sec · qcm grad^4, $T = 293$, $I = 2{,}2/60$ cal/sec · qcm, $A = 4{,}19 \cdot 10^7$ erg/cal) einsetzen, so berechnen wir für das Verhältnis der Verschiebungen der Kohlenteilchen 100:146, und das Resultat der Messungen war 100:145.

Von dieser interessanten Übereinstimmung kann man wohl nicht behaupten, daß sie einen sicheren Beweis für die oben gemachten Voraussetzungen darstellt, aber trotzdem

kann sie die Vermutung berechtigen, daß in der Sache ein großes Stück der objektiven Wahrheit liegt.[1])

Ich hoffe, daß sich ein Theoretiker findet, der die hier skizzierte Frage lösen wird.

Ich halte es für meine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Hrn. Prof. Dr. V. Posejpal, welcher mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, meinen besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

Es wurde experimentell quantitativ festgestellt

a) Im Einklang mit der bisherigen Anschauung, daß die Brownsche Bewegung der Substanzen, welche das benutzte Licht nicht absorbieren (Mastix), ohne Rücksicht auf die Intensität der Beleuchtung unverändert bleibt und daß sie deshalb auch in der optischen Dunkelheit andauert.

b) Im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung, nach welcher die benutzte intensive Beleuchtung die Bewegung nur in dem Maße vergrößern kann, soweit sie die Temperatur der Flüssigkeit erhöht und ihre Viskosität herabsetzt, wurde konstatiert, daß die Bewegung der das Licht absorbierenden Substanzen (Kohle, Gummigutt) durch eine intensive Beleuchtung um viel mehr vergrößert wird, als zu erwarten wäre.

Die Bewegungsvergrößerung stellt eine verwandte Erscheinung der Photophorese und des Radiometers vor und läßt sich nicht im Rahmen der kinetischen Theorie erklären. Sie könnte entweder photoelektrisch oder besser unter der Annahme, daß die molekulare Bewegung eine Folge der schwarzen Strahlung ist, erklärt werden.

Gearbeitet 1921—23 im Physikalischen Institute der Karlova-Universität in Prag.

1) Der Gedanke, daß der Strahlungsdruck die molekulare Bewegung verursachen kann, ist nicht neu, wie ich aus dem Buche Eucken, „Die Theorie der Strahlung und der Quanten", erfahren hatte. Besonders interessant ist die Vermutung von Solvay (dortselbst S. 3 und 369), nach der sich ein Teilchen nur dann bewegt, wenn es strahlt. Vgl. auch Einstein und Hopf, Ann. d. Phys. **33**. S. 1105. 1910. Mit Anwendung des Strahlungsdruckes könnte man auch die Ehrenhaftsche Photophorese unter der Annahme erklären, daß die intensiv beleuchteten submikroskopischen Teilchen die absorbierte Energie größtenteils entweder auf der beleuchteten oder auf der unbeleuchteten Seite ausstrahlen.

(Eingegangen 28. Mai 1927)

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE

BAND 62

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1927 № 14

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Über die Polarisation von Lichtwellen am metallischen Kreiszylinder;* *von Hans Pfenninger*

Das Problem der Beugung an einem Kreiszylinder in einem parallelen Strahlungsfeld ist vielfach behandelt worden.[1]) Mit elektrischen Wellen sind eine Reihe experimenteller Untersuchungen angestellt worden. Dagegen ließen sich für Beobachtungen mit optisch sichtbaren Wellen keine Angaben in der Literatur finden. Die Versuche an Gittern kommen hier nicht in Betracht. Die theoretischen Arbeiten nehmen meistens elektrische Wellen an, so daß a/λ sehr klein ist, wenn a den Radius des Drahtes, λ die Wellenlänge bedeutet. Die dabei verwendeten mathematischen Entwicklungen sind schon bei $\frac{a}{\lambda} = 1$ praktisch unbrauchbar. Erst Debye[2]) und daran anknüpfend H. Spohn[3]) gaben durch eine Integraldarstellung Lösungen für > 2, wie es für optische Wellen praktisch wohl immer der Fall ist. Das Resultat von Debye gilt nur für dielektrische Zylinder und für Winkel φ (Fig. 1), welche außerhalb der eigentlichen Beugungserscheinungen liegen, es gibt Maxima und Minima nicht wieder. Spohn beschränkt sich in seiner Ausrechnung auf den Fall $\varphi = \pi$ bei metallischen Kreiszylindern. Anschließend daran soll hier versucht werden, für den metallischen Kreiszylinder

Fig. 1

1) Siehe Zusammenstellung von H. Spohn, Phys. Ztschr. 21. S. 444, 469, 501, 518. 1920.

2) Phys. Ztschr. 9. S. 775. 1908.

3) H. Spohn, Diss. Breslau 1916: „Zur Theorie der Polarisation ultraroter Strahlung durch Metalldrahtgitter."

im parallelen Strahlungsfeld eine Lösung zu geben, wenn φ nahe π, solange man

$$\sin(\pi - \varphi) = \pi - \varphi$$

setzen kann, und weiter eine Lösung für Punkte außerhalb des eigentlichen Beugungsgebietes.

Der I. Teil enthält also im

Abschnitt 1: Lösung für φ nahe π,
„ 2: „ „ $(\pi - \varphi)$ groß,
„ 3: Diskussion,

während der II. Teil die Beobachtungen bringt.

I. Teil
Theorie

1. Abschnitt. φ nahe π

Die folgenden Rechnungen schließen sich eng an die zitierte Dissertation von H. Spohn an. Aus diesem Grunde sind auch hier die von ihm gebrauchten Bezeichnungen verwendet worden.

Wie in der Arbeit von Cl. Schaefer[1]), geht er von den Maxwellschen Gleichungen aus, nur muß hier bei metallischen Drähten die Dielektrizitätskonstante ε komplex angesetzt werden:

$$\varepsilon = (\nu - i\varkappa),$$
ν = Brechungsindex,
$\varkappa$ = Absorptionsindex.

§ 1. Die Schwingung erfolge parallel zur Zylinderachse und es sei die elektrische Feldstärke

$$\mathfrak{E} = \Re\,[e^{i\omega t}(Z_e + Z)],$$

wo Z_e die einfallende, Z die reflektierte Welle kennzeichnet. Als Lösung der Maxwellschen Gleichung wird dann angesetzt[2])

$$(1) \qquad Z = \int_0^\infty f_\alpha H_\alpha(k r)\cos(\alpha\varphi)\,d\alpha.$$

---

1) Ann. d. Phys. 32. S. 577. 1910.

2) P. S. Epstein, Enzyklop. der Math. W. Optik, S. 507. Formel 236 oder H. Spohn, Diss. Formel 41b.

H_a ist die zweite Hankelsche Zylinderfunktion, α ein Parameter, r der Radius, d. h. die Entfernung des Aufpunktes, in dem Z berechnet werden soll, von der Drahtachse,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

während sich der Koeffizient f_a aus den Maxwellschen Grenzbedingungen bestimmt. Man erhält so[1])

$$(2)\quad \begin{cases} Z = -\dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\beta\, e^{i k a \cos\beta} K \\ K = \displaystyle\int_0^{\infty} \frac{n J_a'(n k a) - i J_a(n k a)\cos\beta}{n H_a(k a) J_a'(n k a) - H_a'(k a) J(n k a)} \\ \qquad\qquad \cdot H_a(k r)\cos(\alpha\varphi)\cos(\alpha\beta)\, d\alpha . \end{cases}$$

β ist ein Parameter,

$$n = \nu - i\varkappa .$$

Mit den von P. Debye[2]) gegebenen asymptotischen Formeln der Zylinderfunktionen

$$J_a(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x \sin T}}\cos\left[x(\sin T - T\cos T) - \frac{\pi}{4}\right],$$

$$H_a(x) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{x\sin T}}\, e^{-ix(\sin T - T\cos T)}$$

und ihren Ableitungen für großes x

$$J_a'(x) = -\sin T\sqrt{\frac{2}{\pi x\sin T}}\sin\left[x(\sin T - T\cos T) - \frac{\pi}{4}\right],$$

$$H_a'(x) = -i\sin T\sqrt{\frac{2}{\pi x\sin T}}\, e^{i\frac{\pi}{4} - ix(\sin T - T\cos T)}$$

ergibt sich für den Bruch im Integral K, der mit $[K]$ bezeichnet werden möge[3])

---

1) H. Spohn, Diss., S. 23—29; Phys. Ztschr. 21. S. 525. 1920. Formel 25; P. Debye, Phys. Ztschr. 9. S. 776. 1908. Formel 5.

2) P. Debye, Math. Ann. 67. S. 535. 1909 und Sitzungsber. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss.: „Semikonvergente Entwicklungen für die Zylinderfunktionen u. ihre Ausdehnung ins Komplexe".

3) P. Debye, Phys. Ztschr. 9. S. 778. 1908. Formel 17.

$$[K] = \sqrt{\frac{\pi \varrho \sin T}{2}}\, e^{i\left(\varrho f - \frac{\pi}{4}\right)} \cdot \frac{(n \sin T_1 - \cos\beta) - (n \sin T_1 + \cos\beta)\, e^{-2i\left(n\varrho f_1 - \frac{\pi}{4}\right)}}{(n \sin T_1 + \sin T) - (n \sin T_1 - \sin T)\, e^{-2i\left(n\varrho f_1 - \frac{\pi}{4}\right)}}.$$

Dabei bedeutet $\varrho = k a$

$$\cos T = \frac{\alpha}{\varrho}, \quad \cos T_1 = \frac{\alpha}{n\varrho},$$
$$f = \sin T - T \cos T,$$
$$f_1 = \sin T_1 - T_1 \cos T_1.$$

Fügt man in den beiden Klammerausdrücken des Zählers $+ \sin T - \sin T$ hinzu und faßt entsprechend zusammen, so gelangt man durch Reihenentwicklung[1]) nach

$$\frac{n \sin T_1 - \sin T}{n \sin T_1 + \sin T}\, e^{-2i\left(n\varrho f_1 - \frac{\pi}{4}\right)}$$

zu dem Ergebnis

$$[K] = \sqrt{\frac{\pi \varrho \sin T}{2}}\, e^{i\left(\varrho f - \frac{\pi}{4}\right)} \left\{ \frac{n \sin T_1 - \cos\beta}{n \sin T_1 + \sin T} - \frac{2n \sin T_1 (\sin T + \cos\beta)}{(n \sin T_1 + \sin T)^2}\, e^{-2i\left(n\varrho f_1 - \frac{\pi}{4}\right)} - \cdots \right\}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in Formel (2) ein, und schreibt[2]) für $H_a(kr)$, da $r \gg a$

$$H_a(kr) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{kr}}\, e^{-ikr} e^{i\frac{\pi}{2}a},$$

so erhält man

$$K = K_{\mathrm{I}} + K_{\mathrm{II}},$$

$$(3)\quad \begin{cases} K_{\mathrm{I}} = -\varrho \sqrt{\frac{a}{r}}\, e^{-ikr} \cdot \int e^{i\varrho(\sin T - T\cos T)} \cos(\varrho\varphi\cos T) \cos(\varrho\beta\cos T)\, e^{i\frac{\pi}{2}\varrho\cos T} \cdot \sin^{3/2} T\, \frac{n \sin T_1 - \cos\beta}{n \sin T_1 + \sin T}\, dT, \\ K_{\mathrm{II}} = +2n\varrho \sqrt{\frac{a}{r}}\, e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{2}\right)} \cdot \int e^{i\varrho(f - 2nf_1)} \cos(\varrho\varphi\cos T) \cos(\varrho\beta\cos T)\, e^{i\frac{\pi}{2}\varrho\cos T} \cdot \sin^{3/2} T \sin T_1\, \frac{\sin T + \cos\beta}{(n \sin T_1 + \sin T)^2}\, dT. \end{cases}$$

1) H. Spohn, Phys. Ztschr. **21**. S. 525. 1920. Formel 26.
2) P. Debye, Phys. Ztschr. **9**. S. 776. 1908. Formel 8.

Dabei ist, nochmals wiederholt,

$$T = \text{ein Parameter},$$
$$f = \sin T - T\cos T,$$
$$f_1 = \sin T_1 - T_1 \cos T_1,$$
$$n\cos T_1 = \cos T. \tag{3a}$$

Entsprechend K_I und K_{II} ist auch jetzt nach Formel (2)

$$Z = Z_I + Z_{II}.$$

Im § 2 soll zunächst Z_I berechnet werden.

§ 2. Da Spohn sich in seiner Dissertation auf $\varphi = \pi$ beschränkt, wird bei ihm in Formel (3) das Glied

$$\frac{n\sin T_1 - \cos\beta}{n\sin T_1 + \sin T} = 1.$$

Da diese Beschränkung hier fallen gelassen wird, unterscheiden sich die folgenden Entwicklungen von den Spohnschen durch das Auftreten eben dieses Gliedes. Es ergibt sich aber ganz ähnlich nach Ersetzung der trigonometrischen Ausdrücke $\cos(\varrho\,\varphi\cos T)$ und $\cos(\varrho\,\beta\cos T)$ durch die entsprechenden Exponentialausdrücke:

$$K_I = K_1^I + K_2^I + K_3^I + K_4^I,$$

wo

$$K_\nu^I = \frac{\varrho}{4}\sqrt{\frac{a}{r}}\, e^{-ikr} \cdot \int_0^{\pi/2} \frac{n\sin T_1 - \cos\beta}{n\sin T_1 + \sin T} \sin^{1/2} T\, e^{i\varrho\left[\sin T - \cos T\left(T - \frac{\pi}{2} \mp \varphi \pm \beta\right)\right]}.$$

Je nachdem $\nu = 1, 2, 3$ oder 4, ist zu wählen:

$$-\varphi - \beta,$$
$$+\varphi + \beta,$$
$$-\varphi + \beta,$$
$$+\varphi - \beta.$$

Alle 4 Integrale haben den Typus

$$P = \int e^{-\varrho\,\Theta(T)}\,\psi(T)\,dT,$$

wo $\varrho = 2\pi\frac{a}{\lambda}$ eine sehr große Zahl ist und $\Theta(T)$ und $\psi(T)$ mit T langsam veränderliche Funktionen bedeuten. Die Aus-

wertung dieser Integrale kann nach der Methode der Sattelpunkte[1]) vorgenommen werden. Es wird dann

$$P = \pm 2^m \psi(T_0) \sqrt{\frac{\pi}{2\varrho\, \Theta''(T_0)}}\, e^{-\varrho\, \Theta(T_0)},$$

wo der Wert $T = T_0$ für den Sattelpunkt die Wurzel der Gleichung

$$\frac{d\,\Theta(T)}{d\,T} = 0$$

ist. Hat, wie im vorliegenden Fall für $K_\nu^{\,I}$, das Integral die besondere Form[2])

$$Q = \int_0^{\pi/2} e^{i\varrho\,\varphi(T)}\, \psi(T)\, dT,$$

wo T rein reell ist, so wird

$$Q = \pm 2^m \frac{\psi(T_0)}{\sqrt{2\varphi''(T_0)}} \sqrt{\frac{\pi}{\varrho}}\, e^{i\frac{\pi}{4}} e^{i\varrho\,\varphi(T_0)},$$

T_0 ist die Wurzel der Gleichung

$$\frac{d\,\Theta(T)}{d\,T} = 0.$$

Für $K_1^{\,I}$ ist also

$$\varphi(T) = \sin T - \cos T\left(T - \frac{\pi}{2} - \varphi - \beta\right),$$

$$\varphi'(T) = \left(T - \frac{\pi}{2} - \varphi - \beta\right) \sin T = 0,$$

daraus

$$T_0 = \frac{\pi}{2} + \varphi + \beta \quad \text{und} \quad \cos T_0 = n \cos T_1{}^0,$$

$$\psi(T_0) = \frac{n \sin T_1{}^0 - \cos\beta)}{n \sin T_1{}^0 + \sin T_0} \sin^{1/2} T_0.$$

Formal dasselbe gilt für $K_{2,3,4}^{\,I}$. Diese Werte in die Formel für Q eingesetzt, ergeben

$$(4)\quad \begin{cases} K_1^{\,I} = K_2^{\,I} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{r}} \sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}}\, e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{4}\right)}\, e^{i\varrho\cos(\beta+\varphi)} \cos(\beta+\varphi) \cdot b_0 \\ b_0 = \dfrac{\sqrt{n^2 - \sin^2(\varphi+\beta)} - \cos\beta}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\varphi+\beta)} + \cos(\varphi+\beta)} \end{cases}$$

1) B. Riemann, Ges. Math. W. u. wiss. Nachl. S. 400; P. Debye, „Semikonvergente Entwicklungen der Zylinderfunktionen usw."; H. Spohn, Diss. S. 6—18; Johannes Fischer, Ann. d. Phys. 72. S. 353. 1923: „Über die Beugungserscheinungen b. sphärischer Aberration".

2) P. Debye, Phys. Ztsch. 9. S. 777. 1908; H. Spohn, Diss. S. 19.

und

$$(5)\quad \begin{cases} K_3^{\mathrm{I}} = K_4^{\mathrm{I}} = \pm \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{r}}\sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)} e^{i\varrho\cos(\varphi-\beta)}\cos(\varphi-\beta)\cdot b_0 \\ b_0 = \dfrac{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi-\beta)}-\cos\beta}{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi-\beta)}+\cos(\varphi-\beta)}\,. \end{cases}$$

Dabei gelten die Gebiete aus Spohn, Dissertation Formel (79), und ebenso wie dort wird, wenn

$$(6)\quad \begin{cases} Z_1 = Z_1^{\mathrm{I}} + Z_2^{\mathrm{I}} + Z_3^{\mathrm{I}} + Z_4^{\mathrm{I}}, \\ Z_{1,2}^{\mathrm{I}} = Z_1^{\mathrm{I}} + Z_2^{\mathrm{I}} = \\ \quad = \mp\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a\pi\varrho}{2r}}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)} \int\limits_{-\frac{\pi}{2}-\varphi}^{+\frac{\pi}{2}-\varphi} e^{i\varrho[\cos\beta+\cos(\beta+\varphi)]} \\ \qquad \cdot\cos(\beta+\varphi)\,\dfrac{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi+\beta)}-\cos\beta}{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi+\beta)}+\cos(\varphi+\beta)}\,d\beta, \end{cases}$$

$$(7)\quad \begin{cases} Z_{3,4}^{\mathrm{I}} = \mp\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a\pi\varrho}{2r}}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)} \int\limits_{-\frac{\pi}{2}+\varphi}^{+\frac{\pi}{2}+\varphi} e^{i\varrho[\cos\beta+\cos(\beta-\varphi)]} \\ \qquad \cdot\cos(\varphi-\beta)\,\dfrac{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi-\beta)}-\cos\beta)}{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi-\beta)}+\cos(\varphi-\beta)}\,d\beta. \end{cases}$$

Zur Auswertung dieser Integrale soll nun angenommen werden, daß $\pi-\varphi=\alpha$ so klein ist, daß man setzen kann

$$\sin\alpha = \alpha, \qquad \cos\alpha = 1.$$

Bezeichnet man in dem Ausdruck für $Z_{1,2}^{\mathrm{I}}$ das Integral mit $S_{1,2}$ und setzt

$$\varphi+\beta=\sigma,$$

so wird

$$S_{1,2} = \int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2} e^{i\varrho[\cos(\sigma-\varphi)+\cos\sigma]}\cos\sigma\,\frac{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}-\cos(\sigma-\varphi)}{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}\,d\sigma.$$

Mit der obigen Annahme wird

$$\cos(\sigma-\varphi)+\cos\sigma = \alpha\sin\sigma$$

und damit

$$S_{1,2} = \int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2} e^{+i\varrho\alpha\sin\sigma}\cos\sigma\,d\sigma - \alpha\int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2} e^{i\varrho\alpha\sin\sigma}\,\frac{\cos\sigma\sin\sigma\,d\sigma}{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}.$$

Ebenso folgt mit

$$-\varphi+\beta=\sigma$$

und

$$\cos(\varphi+\sigma)+\cos\sigma=-\alpha\sin\sigma$$

$$S_{3,4}=\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}e^{-i\varrho a\sin\sigma}\cos\sigma\,d\sigma+\alpha\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}e^{-i\varrho a\sin\sigma}\frac{\cos\sigma\sin\sigma\,d\sigma}{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}.$$

Mit Formel (6) und (7) und diesen Ausdrücken für S wird, wenn

$$\varrho\,a=m,$$

$$Z_1=Z_{1,2}^{\mathrm{I}}+Z_{3,4}^{\mathrm{I}}$$

$$Z_1=\mp\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a\pi\varrho}{2r}}\,e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)}\left\{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}(e^{im\sin\sigma}+e^{-im\sin\sigma})\cos\sigma\,d\sigma\right.$$

$$\left.-\alpha\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}(e^{im\sin\sigma}-e^{-im\sin\sigma})\frac{\cos\sigma\sin\sigma\,d\sigma}{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}\right\}.$$

Nach Ersetzung der Exponentialausdrücke durch trigonometrische und nach Integration folgt:

$$(8)\quad\left\{\begin{array}{l}Z_1=-\dfrac{a}{2\sqrt{r\lambda}}\,e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)}\left\{\dfrac{4\sin m}{m}\right.\\[2ex]\qquad\left.-2i\alpha\displaystyle\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}\sin(m\sin\sigma)\frac{\cos\sigma\sin\sigma\,d\sigma}{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}\right\},\end{array}\right.$$

wo $m=\dfrac{2\pi}{\lambda}\,a\,\alpha$.

Diese Formel (8) geht natürlich für $\varphi=\pi$, d. h. $\alpha=0$, in den Ausdruck Formel (83) in der Spohnschen Dissertation[1]) über:

$$Z_1=-\frac{2a}{\sqrt{r\lambda}}\,e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)}.$$

§ 3. Es folgt nun anknüpfend an den Schluß von § 1 die Auswertung von Z_{II}. Man erhält ebenso wie bei Spohn 4 Integrale

$$K_{\mathrm{II}}=K_1^{\mathrm{II}}+K_2^{\mathrm{II}}+K_3^{\mathrm{II}}+K_4^{\mathrm{II}},$$

1) Vgl. H. Spohn, Phys. Ztschr. 21. S. 526. 1920. Formel (27).

wo

$$9)\quad \begin{cases} K_\nu^{\,II} = -(\nu - i\varkappa)\frac{\varrho}{2}\sqrt{\frac{a}{r}}\,e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{2}\right)} \\ \cdot \int_\varphi \sin^{3/2} T \frac{(\sin T + \cos\beta)\sin T_1}{(n\sin T_1 + \sin T)^2}\, e^{i\varrho\left[\tau - 2n\tau_1 + \frac{\pi}{2} \pm (\varphi\pm\beta)\right]} dT. \end{cases}$$

Je nachdem $\nu = 1, 2, 3$ oder 4, ist zu wählen in Formel (9)

$$\begin{array}{ll} +\varphi+\beta & -\varphi+\beta \\ +\varphi-\beta & -\varphi-\beta . \end{array}$$

Zur Berechnung des Integrals wird wie dort, die Riemannsche Methode der Sattelpunkte angewandt.

Da hier der Exponent komplex ist, ist der allgemeine Ausdruck für P auf S. 758 anzusetzen.

Es ist hier

$$-\Theta(T) = i\Big\{\sin T - T\cos T - 2(\nu - i\varkappa)(\sin T_1 - T_1\cos T_1) + \left[\frac{\pi}{2} \pm (\varphi\pm\beta)\right]\cos T\Big\}$$

$$i\frac{d\Theta(T)}{dT} = \sin T\left[T - \frac{\pi}{2} \mp (\varphi\pm\beta)\right] - 2nT_1\sin T_1\frac{dT_1}{dT}$$

und aus Formel (3a)

$$n\sin T_1\frac{dT_1}{dT} = \sin T.$$

Damit wird

$$\sin T\left[T - 2T_1 - \frac{\pi}{2} \mp (\varphi\pm\beta)\right] = 0.$$

Also ist der Wert T_0 im Sattelpunkt bestimmt durch die Gleichung

$$(10)\qquad T_0 - 2T_1^{\,0} - \frac{\pi}{2} \mp [\varphi\pm\beta] = 0.$$

Mit $\cos T_0 = n\cos T_1^{\,0}$ ist dann T_0 und $T_1^{\,0}$ als komplexe Funktionen von ν, $\varkappa$, φ, β gegeben.

Mit diesen Werten und Formeln (2), (9) erhält man nach der Riemannschen Sattelpunktsmethode.

$$(11)\quad \begin{cases} Z_{II} = \mp 2^{m-1} n^{3/2}\sqrt{\frac{a\varrho}{2\pi r}}\, e^{-i\left(kr-\frac{3\pi}{4}\right)} \\ \cdot \int_{\mathfrak{C}} \frac{d\beta\,(\sin T_0 + \cos\beta)\sin T_0 \sin^{3/2} T_1^{\,0}\, e^{i\varrho[\sin T_0 - 2n\sin T_1^{\,0} + \cos\beta]}}{(n\sin T_1^{\,0} + \sin T_0)^2\sqrt{n\sin T_1^{\,0} - 2\sin T_0}}, \end{cases}$$

was eigentlich 4 Integrale für

$$Z_{II} = Z_1^{\,II} + Z_2^{\,II} + Z_3^{\,II} + Z_4^{\,II}$$

darstellt, entsprechend $K^{II}_{1,2,3,4}$ und den Vorzeichen $\mp(\varphi \pm \beta)$ in Formel (10). Es werde zunächst Z_1^{II} und Z_2^{II}, also der Fall $\pm\varphi - \beta$ ausgerechnet. Man wendet wieder die Methode der Sattelpunkte auf Formel (11) an, und erhält:

$$-\Theta(\beta) = i(\sin T_0 - 2n \sin T_1^0 + \cos\beta), \tag{12}$$

$$i\frac{d\Theta(\beta)}{d\beta} = \cos T_0 \frac{dT_0}{d\beta} - 2n\cos T_1^0 \frac{dT_1^0}{d\beta} - \sin\beta = 0. \tag{13}$$

Aus Formel (10) folgt hier bei der Annahme $\pm\varphi - \beta$

$$\frac{d(T_0 - 2T_1^0)}{d\beta} = 1. \tag{14}$$

Es folgt dann aus Formel (13), (14) und (3a) eine neue Gleichung der Wurzeln T_{00} und β_0 für T_0 und β:

$$\cos T_{00} - \sin\beta_0 = 0 \tag{15}$$

oder

$$T_{00} = \frac{\pi}{2} - \beta_0 + 2g\pi, \tag{16a}$$

$$T_{00} = -\frac{\pi}{2} + \beta_0 + 2g\pi. \tag{16b}$$

T_{00}, bzw. T_1^{00} und β_0 müssen auch Formel (10) und (3a) befriedigen. Daraus ergeben sich die endgültigen Werte für T_{00}, T_1^{00} und β_0 als Funktion von φ.

Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem man (16a) oder (16b) wählt.

Fall Formel (16a):

Das Gleichungssystem ist also

$$T_{00} - 2T_1^{00} - \frac{\pi}{2} \mp \varphi - \beta = 0, \tag{17a}$$

$$n\cos T_1^{00} = \cos T_{00}, \tag{17b}$$

$$T_{00} = \frac{\pi}{2} - \beta_0 + 2g\pi. \tag{17c}$$

Formel (17a) und (17c) ergibt:

$$g\pi + \beta_0 + T_1^{00} \pm \frac{\varphi}{2} = 0$$

und mit (17b), (17c)

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{n\cos\left(g\pi \pm \frac{\varphi}{2}\right)}{1 + n\sin\left(g\pi \pm \frac{\varphi}{2}\right)}.$$

Ebenso folgt T_{00} und T_1^{00} als Funktion von φ.

Für die Abschätzung von Z_1^{II} und Z_2^{II} genügt es, die Größe des Exponentialausdruckes $e^{-e\,\Theta(\beta_0)}$ zu betrachten.

(12) $$\Theta(\beta_0) = -i(\sin T_{00} - 2n \sin T_1^{00} + \cos\beta_0).$$

Dies in φ ausgedrückt:

(18) $$\Theta(\beta_0) = -2i\sqrt{1 + n^2 + 2n\sin\left(\pm\frac{\varphi}{2}\right)}.$$

Der reelle Bestandteil von $\Theta(\beta_0)$ wird z. B. für

$$\left.\begin{matrix} x = 3 \\ v = 2 \end{matrix}\right\} \Re(\Theta) > 6 \qquad \left.\begin{matrix} x = 3 \\ v = 0{,}2 \end{matrix}\right\} \Re(\Theta) > 5{,}5.$$

$\varrho = \frac{2\pi}{\lambda} a$ hat die Größenordnung 20, wie die numerische Rechnung Abschnitt 3 zeigt.

Daher ist

$$\Re[\varrho\,\Theta(\beta_0)] > 100.$$

Also kommen in den Ausdrücken für Z_1^{II} und Z_2^{II} Faktoren e^{-100} vor. Es kann daher das aus Formel (16a) folgende Z_1^{II} und Z_2^{II} vernachlässigt werden.

Fall Formel (16b):

Hier ist das Gleichungssystem entsprechend Formel (17):

(19a) $$T_{00} - \frac{\pi}{2} \mp \varphi - \beta_0 - 2T_1^{00} = 0,$$

(19b) $$n\cos T_1^{00} = \cos T_{00},$$

(19c) $$T_{00} = -\frac{\pi}{2} + \beta_0 + 2g\pi.$$

Aus (19a) und (19c) wird hier

(20) $$T_1^{00} = -\frac{\pi \mp \varphi}{2} + g\pi.$$

Damit wird nach Formel (12)

$$\Theta(\beta_0) = 2in\cos\frac{\varphi}{2}$$

und der Bruch im Integral Formel (11) nimmt im Sattelpunkt den Wert an

$$\Psi(\beta_0) = \frac{(\sin T_{00} + \cos\beta_0)\sin T_{00}\sin^{1/2} T_1^{00}}{(n\sin T_1^{00} + \sin T_{00})^2\sqrt{n\sin T_1^{00} - 2\sin T_{00}}} = 0.$$

Danach wäre auch hier Z_1^{II} und $Z_2^{II} = 0$. Doch wenn φ nahe π, also T_1^{00} nahe 0 — Formel (20) — verlieren sowohl die hier gewählten Debyeschen Darstellungen der Zylinderfunktionen

als auch die Formel (3) für K ihre Gültigkeit. Dieser Fall wird neu durchgerechnet im § 4.

Es ist nun noch Z_3^{II} und Z_4^{II}, also der Fall $\mp\varphi+\beta$ in Formel (10) auszurechnen.

Entsprechend Formel (15) erhält man:

$$-\cos T_{00}-\sin\beta_0=0$$

oder

$$T_{00}=\frac{\pi}{2}+\beta_0+2g\pi, \tag{21a}$$

$$T_{00}=-\frac{\pi}{2}-\beta_0+2g\pi. \tag{21b}$$

Bei der Durchrechnung von Fall (21a) erhält man ebenso entsprechend Formel (18)

$$\Theta(\beta_0)=-2i\sqrt{1+n^2+2n\sin\left(\mp\frac{\varphi}{2}\right)}.$$

Nach dem Vorhergesagten gibt dann Z_3^{II} und Z_4^{II} in diesem Falle keinen Beitrag. Fall (21b) führt zu

$$T_1^{00}=\frac{-\pi\mp\varphi}{2}+g\pi$$

übereinstimmend mit (20). Daher gilt auch hier das dort Gesagte. Im § 4 wird dieser Fall noch einmal durchgerechnet.

§ 4. Hier soll die Rechnung für T_1 nahe 0 durchgeführt werden.

Man geht wieder von Formel (2) aus. Für die weitere Rechnung muß jedoch beachtet werden, daß für $T_1=0$ andere Darstellungen der Zylinderfunktionen gewählt werden müssen, nämlich[1])

$$I_\alpha(x)=\frac{1}{3\pi}\sum_0^n B_n(\varepsilon x)\,\sigma^{\frac{n+1}{3}}\,\frac{\pi}{3}\,\frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)}{x^{\frac{n+1}{3}}},$$

wo

$$B_0(\varepsilon x)=1,\qquad B_1(\varepsilon x)=\varepsilon x\ldots,\qquad \varepsilon=\sin T \quad \text{ist.}$$

Da das erste Glied von $I_\alpha'(x)$ schon $x^{-4/3}$ als Faktor enthält und x voraussetzungsgemäß sehr groß ist, kann $I_\alpha'(x)=0$ gesetzt werden. Dadurch wird nach Formel (2)

$$K=\int\frac{i\cos\beta}{H_\alpha'(\varrho)}H_\alpha(kr)\cos(\alpha\varphi)\cos(\alpha\beta)\,d\alpha \tag{22}$$

1) P. Debye, Math. Ann. 67. S. 535. 1909.

und mit den früheren Werten für $H_a(kr)$ und $H_a'(\varrho)$ von S. 755 und Formel (2) ergibt sich nach Anwendung der Sattelpunktsmethode Z_1^{II}, in dem das Integral

$$\int d\beta \cos\beta\, e^{i\varrho\,[\sin T_0 - 2n \sin T_1^0 + \cos\beta]} \tag{23}$$

auszuwerten ist. T_0 und T_1^0 haben dieselbe Bedeutung wie früher. Wie in Formel (11) enthält hier Z_{II} 4 Integrale:

$$Z_{\text{II}} = Z_1^{\text{II}} + Z_2^{\text{II}} + Z_3^{\text{II}} + Z_4^{\text{II}}.$$

$\Theta(\beta)$ ist übereinstimmend mit Formel (12)

$$-\Theta(\beta) = i(\sin T_0 - 2n \sin T_1^0 + \cos\beta).$$

Mit den gleichen Werten für die Sattelpunkte wie dort wird im Falle (16b)

$$T_1^{00} = \frac{-\pi \mp \varphi}{2} + g\pi,$$

wie früher, und wegen Formel (3a)

$$\cos\beta_0 = -\sin T_{00} = -\sqrt{1 - n^2 \sin^2\frac{\varphi}{2}}.$$

Da infolge Formel (20) und (3a) T_1^{00} und T_{00} unabhängig von β ist, wird durch Differentiation von (13)

$$\Theta''(\beta_0) = i\cos\beta_0,$$
$$\Psi(\beta_0) = \cos\beta_0.$$

Also ist der Wert des Integrals (23)

$$2\sqrt{\frac{\pi\cos\beta_0}{2i\varrho}}\, e^{-2i\varrho n\cos\frac{\varphi}{2}}.$$

Im Falle Formel (21b) ist ebenso

$$T_1^{00} = \frac{-\pi \mp \varphi}{2} + g\pi$$

und daher wird

$$Z_3^{\text{II}} = Z_4^{\text{II}} = Z_1^{\text{II}} = Z_2^{\text{II}}.$$

Wenn $\pi - \varphi = \alpha$ und α klein ist, so wird die Exponentialfunktion mit $\varrho\alpha = m$

$$e^{-2i\varrho n\cos\frac{\varphi}{2}} = e^{-i\nu m}\cdot e^{-\varkappa m}.$$

Wegen des Gliedes $e^{-\varkappa m}$ verschwindet der Einfluß von Z_{II} sehr rasch mit wachsendem α. Für das auf S. 770 errechnete Beispiel ist bereits für $m = 2{,}61$

$$e^{-\varkappa m} = 0{,}0001.$$

Das erste Minimum liegt in der Nähe von $m = \pi$. Daher kann man hier Z_{II} um so mehr vernachlässigen. Also kommt der Einfluß von Z_{II} nur in der nächsten Umgebung von $\alpha = 0$ in Betracht und verschwindet bereits vor dem ersten Minimum. Zusammenfassend ergibt sich also:

Erfolgt die Schwingung parallel zur Zylinderachse, was von nun an mit dem Index p bezeichnet werde, so ergibt sich also für die reflektierte Welle $Z_p = Z_I + Z_{II}$

$$\mathfrak{E}_p = \Re(e^{i\omega t} Z_p),$$

$$(25)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_p = \Re\Big\{ & - e^{i\omega t} e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\frac{a}{r}} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}} \\ & \cdot \left(\frac{4 \sin m}{m} - 2i\alpha L_p\right) + e^{i\omega t} Z_{II} \Big\}, \end{aligned} \right.$$

wobei

$$L_p = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m \sin\sigma) \frac{\cos\sigma \sin\sigma \, d\sigma}{\sqrt{n^2 - \sin^2\sigma} + \cos\sigma}.$$

Z_{II} hat nur in der Nähe $\alpha = 0$ Bedeutung und verschwindet bereits vor dem ersten Minimum. Da dieses Gebiet hier nichts Bemerkenswertes liefert, ist Z_{II} nicht näher ausgeführt.

§ 5. Es schwinge jetzt der elektrische Vektor senkrecht zur Zylinderachse, was durch Index s gekennzeichnet sei. Am bequemsten führt man die Rechnung genau wie bei $\mathfrak{E}_p$ für den magnetischen Vektor $\mathfrak{H}_s$ durch.

Es folgt dann $\mathfrak{E}_s$ aus den Maxwellschen Gleichungen:

$$\frac{\varepsilon}{c} \frac{\delta \mathfrak{E}_s}{\delta t} = - \frac{\delta \mathfrak{H}_s}{\delta r}.$$

Mit dieser Gleichung und den Ausführungen wie in § 1 erhält man für $\mathfrak{E}_s$ entsprechend Formel (2)

$$Z_s = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \, e^{ika\cos\beta} K$$

$$K = \int_0^\infty \frac{l J'(nka) - i J(nka)\cos\beta}{l H_\alpha(ka) J'(nka) - H_\alpha'(ka) J(nka)} \cdot H_\alpha'(kr)\cos(\alpha\varphi)\cos(\alpha\beta)\, d\alpha,$$

wo

$$l = \frac{1}{n}.$$

Für großes Argument ist

$$H_a'(kr) = -iH_a(kr),$$

so daß man schreiben kann

$$Z_s = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} K_s\, d\beta\, e^{ika\cos\beta}$$

$$K_s = \int_0^{\infty} \frac{l J'(nka) - iJ(nka)\cos\beta}{l H_a(ka) J'(nka) - H_a'(ka) J(nka)} \cdot H_a(kr)\cos(\alpha\varphi)\cos(\alpha\beta)\, d\alpha.$$

Diese Formel unterscheidet sich von Formel (2) nur dadurch, daß an Stelle von n l steht. Also folgt sofort nach Formel (8)

$$Z_{s\,\mathrm{I}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{r}}\sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)}\left\{\frac{4\sin m}{m} - 2i\alpha L_s\right\},$$

wobei

$$L_s = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\frac{\cos\sigma\sin d\sigma}{\sqrt{l^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}.$$

Zur Berechnung von Z_s^{II} wird wie in § 4

$$K_s = \int_0^{\infty} \frac{i\cos\beta}{H_a'(ka)} H_a(kr)\cos(\alpha\varphi)\cos(\alpha\beta)\, d\alpha$$

übereinstimmend mit (22). Deshalb ist

$$Z_{s\,\mathrm{II}} = Z_{p\,\mathrm{II}}.$$

Zusammengefaßt wird also für die reflektierte Welle

(26)
$$\mathfrak{E}_s = \Re\left\{e^{i\omega t}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)}\sqrt{\frac{a}{r}}\,\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}}\left(\frac{4\sin m}{m} - 2i\alpha L_s\right) + e^{i\omega t} Z_{s\,\mathrm{II}}\right\},$$

wobei

$$L_s = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\frac{\cos\sigma\sin\sigma\, d\sigma}{\sqrt{l^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma}.$$

Für $Z_{s\,\mathrm{II}}$ gilt dasselbe wie auf S. 765 erwähnt.

2. Abschnitt. Lösung für Punkte außerhalb der Maxima und Minima, also $\pi - \varphi$ groß

§ 1. Die Schwingung parallel zur Achse. Es werden die Integrale für Z_{I} Formel (6) und (7) nach der Methode der Sattel-

punkte (S. 757 und 758) ausgewertet. Es war in Abschnitt 1 § 2

$$S_{1,2} = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} e^{i\varrho[\cos(\sigma-\varphi)+\cos\sigma]} \cos\sigma \frac{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}-\cos(\sigma-\varphi)}{\sqrt{n^2-\sin^2\sigma}+\cos\sigma} d\sigma .$$

Führt man $\nu = \sigma + \frac{\pi}{2}$ ein, so wird

$$S_{1,2} = \int_{0}^{\pi} e^{i\varrho[\sin(\nu-\varphi)+\sin\nu]} \sin\nu \frac{\sqrt{n^2-\cos^2\nu}-\sin(\nu-\varphi)}{\sqrt{n^2-\cos^2\nu}+\sin\nu} d\nu .$$

Nach der Formel für das Integral Q auf S. 758 ist hier die Gleichung

$$\Theta(\nu) = \sin(\nu-\varphi)+\sin\nu$$

zu differentiieren und Null zu setzen. Für den Sattelpunkt folgt daraus die Wurzel:

$$\nu_0 = \frac{\pi}{2}+\frac{\varphi}{2}.$$

Damit wird

$$S_{1,2} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\varrho}\cos\frac{\varphi}{2}} \frac{\sqrt{n^2-\sin^2\frac{\varphi}{2}}-\cos\frac{\varphi}{2}}{\sqrt{n^2-\sin^2\frac{\varphi}{2}}+\cos\frac{\varphi}{2}} e^{2i\varrho\cos\frac{\varphi}{2}}.$$

Auf dieselbe Weise ergibt sich

$$S_{3,4} = S_{1,2}.$$

Dadurch folgt sofort

$$Z_{\mathrm{I}} = -\sqrt{\frac{a}{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}\, e^{-i\left(kr-2\varrho\cos\frac{\varphi}{2}\right)} \frac{\sqrt{n^2-\sin^2\frac{\varphi}{2}}-\cos\frac{\varphi}{2}}{\sqrt{n^2-\sin^2\frac{\varphi}{2}}+\cos\frac{\varphi}{2}}.$$

Z_{II} liefert nach Abschnitt 1 § 3 nur wenn $\pi-\varphi$ kleine Beiträge, verschwindet also hier. Daher wird

$$Z_p = -\sqrt{\frac{a}{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}\, e^{-i\left(kr-2\varrho\cos\frac{\varphi}{2}\right)} \frac{\sqrt{n^2-\sin^2\frac{\varphi}{2}}-\cos\frac{\varphi}{2}}{\sqrt{n^2-\sin^2\frac{\varphi}{2}}+\cos\frac{\varphi}{2}}.$$

Die reflektierte Welle ist dann:

$$\mathfrak{E}_p = \Re(e^{i\omega t} Z_p).$$

Nach den Überlegungen Abschnitt 1 § 5 erhält man für Schwingungen senkrecht zur Zylinderachse sofort

$$\mathfrak{E}_s = \Re(e^{i\omega t} Z_s),$$

$$Z_s = \sqrt{\frac{a}{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}\, e^{-i\left(kr - 2\varrho\cos\frac{\varphi}{2}\right)} \frac{\sqrt{l^2 - \sin^2\frac{\varphi}{2}} - \cos\frac{\varphi}{2}}{\sqrt{l^2 - \sin^2\frac{\varphi}{2}} + \cos\frac{\varphi}{2}}.$$

$$l = \frac{1}{n}$$

für die reflektierte Welle.

3. Abschnitt. Diskussion und numerische Durchrechnung für φ nahe π

Einer numerischen Rechnung stehen zunächst die Integrale L_p und L_s in Abschnitt 1 § 4 und 5 im Wege.

§ 1.

$$L_p = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\, \frac{\sin\sigma\cos\sigma\, d\sigma}{\sqrt{n^2 - \sin^2\sigma} + \cos\sigma}$$

$$= \frac{1}{n^2 - 1} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\sin\sigma\cos\sigma\, \left(\sqrt{n^2 - \sin^2\sigma} - \cos\sigma\right) d\sigma.$$

Da der absolute Betrag von n^2 gegenüber $\sin^2\sigma$ groß ist, kann man setzen:

$$\sqrt{n^2 - \sin^2\sigma} = ix - \nu.$$

Die Berücksichtigung eines zweiten Gliedes ergibt im Resultat nur unmerkliche Änderungen, wie eine genauere Durchrechnung zeigt. Damit ist also

$$L_p = -\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \frac{n}{n^2 - 1} \sin(m\sin\sigma)\sin\sigma\cos\sigma\, d\sigma$$

$$- \frac{1}{n^2 - 1} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\sin\sigma\cos^2\sigma\, d\sigma.$$

Durch partielle Integration und mit den Integralformeln für die Besselfunktionen[1]) wird daraus

1) Vgl. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln S. 170.

$$L_p = -\frac{n}{n^2-1}\,\frac{2}{m}\left(\frac{\sin m}{m}\cos m\right) - \frac{1}{n^2-1}\,\frac{\pi}{m}\,J_2(m),$$

wo

$$n = \nu - i\varkappa, \qquad m = \varrho\,\alpha$$

und J_2 die Besselfunktion bedeutet.

Für $\mathfrak{E}_p$ sind damit alle Größen der numerischen Rechnung zugänglich.

Entsprechend läßt sich L_s schreiben.

$$L_s = \frac{1}{l^2-1}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\sin\sigma\cos\sigma\,(\sqrt{l^2-\sin^2\sigma} - \cos)\,d\sigma.$$

Während für

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin(m\sin\sigma)\sin\sigma\cos^2\sigma\,d\sigma = \frac{\pi}{m}\,J_2(m)$$

folgt, ließ sich für die Wurzel $\sqrt{l^2-\sin^2\sigma}$ keine einfache Annäherung finden, da l^2 und $\sin^2\sigma$ dieselbe Größenordnung besitzen. Es wurde deshalb L_s nach Spaltung in einen reellen und imaginären Bestandteil durch graphische Ermittlung des Flächeninhaltes für jeden Punkt einzeln bestimmt.

§ 2. Aus den Formeln für $\mathfrak{E}_p$ und $\mathfrak{E}_s$ folgt, daß die Intensität der reflektierten Welle mit dem Drahtradius a annähernd proportional wächst und als Zylinderwelle verkehrt proportional der Entfernung r vom Drahte ist.

§ 3. Es werde die Beugung an einem Silberdraht $a = 3{,}15\,\mu$ bei rotem Licht $\lambda = 0{,}63\,\mu$ durchgerechnet. Es ist dann für Silber[1])

$$\nu = 0{,}2, \qquad \varkappa = 3{,}5.$$

Für r kann man nach § 2 $r = 1$ cm setzen. Außerdem bezeichne

$$z_1 e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)} = Z_1 \qquad z_1 = z,$$

so daß

$$\mathfrak{E} = \Re\left(z\,e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)} e^{i\omega t}\right).$$

Die Amplitude E der Schwingung wird daraus $E =$ abs. Betrag z. Mit dieser Bezeichnung ergibt die Rechnung die Tabelle 1. Es

1) Landolt Börnstein, Phys.-chem Tabellen 1923. S. 904.

Tabelle 1

$m = \varrho\, \alpha$	Silberdraht $\alpha = 3{,}15\ \mu$ $\lambda = 0{,}63$ $\varrho = 31{,}42$							Silberdraht $\alpha = 1{,}57\ \mu$ $\lambda = 0{,}52\ \mu$		
	α^0	$\varkappa_p$	$\varkappa_s$	E_p	E_s	Δ_p	Δ_s	α^0	E_p	E_s
2,610	4,75°	$-1{,}485 + 0{,}046\,i$	$+1{,}500 - 0{,}172\,i$	1,485	1,380	0,620	0,106	7°53′	0,790	0,712
3,014	5,50°	$-0{,}264 + 0{,}010\,i$	$+0{,}191 - 0{,}176\,i$	0,264	0,244	0,619	0,001	9°7′	0,178	0,163
3,141	5,70°	$+0{,}065 + 0{,}010\,i$	$-0{,}153 - 0{,}174\,i$	0,066	0,232	1,148	0,758	9°29′	0,061	0,212
3,294	6,00°	$+0{,}429 + 0{,}012\,i$	$-0{,}532 - 0{,}173\,i$	0,429	0,559	1,129	0,675	9°55′	0,259	0,387
3,844	7,00°	$+1{,}370 + 0{,}008\,i$	$-1{,}380 - 0{,}143\,i$	1,370	1,387	1,126	0,641	11°38′	0,766	0,791
4,170	7,60°	$+1{,}628 + 0{,}008\,i$	$-1{,}600 - 0{,}115\,i$	1,628	1,604	1,126	0,636	12°38′	0,895	0,871
4,429	8,09°	$+1{,}721 + 0{,}008\,i$	$-1{,}660 - 0{,}087\,i$	1,720	1,662	1,126	0,633	13°24′	0,950	0,897
4,689	8,55°	$+1{,}682 + 0{,}002\,i$	$-1{,}595 - 0{,}056\,i$	1,682	1,596	1,125	0,631	14°10′	0,921	0,836
5,210	9,50°	$+1{,}290 + 0{,}002\,i$	$-1{,}125 + 0{,}004\,i$	1,290	1,126	1,125	0,625	15°45′	0,695	0,545
5,731	10,40°	$+0{,}663 - 0{,}008\,i$	$-0{,}469 + 0{,}065\,i$	0,660	0,474	1,123	0,603	18°20′	0,340	0,178
5,992	10,90°	$+0{,}316 - 0{,}004\,i$	$-0{,}121 + 0{,}087\,i$	0,316	0,149	1,123	0,526	—	—	—
6,282	11,40°	$-0{,}069 - 0{,}004\,i$	$+0{,}240 + 0{,}107\,i$	0,069	0,265	0,633	0,192	—	—	—
6,786	12,30°	$-0{,}615 - 0{,}008\,i$	$+0{,}780 + 0{,}103\,i$	0,615	0,787	0,627	0,147	—	—	—
7,310	13,30°	$-0{,}925 - 0{,}008\,i$	$+1{,}061 + 0{,}095\,i$	0,925	0,994	0,627	0,139	—	—	—
7,832	14,25°	$-1{,}000 - 0{,}004\,i$	$+0{,}970 + 0{,}057\,i$	1,000	0,972	0,626	0,134	—	—	—
8,354	15,20°	$-0{,}795 - 0{,}002\,i$	$+0{,}602 + 0{,}006\,i$	0,790	0,603	0,625	0,127	—	—	—

ist in Prozenten der Amplitude des einfallenden Lichtes für den Abstand $r = 1$ cm angegeben. Es ergibt sich z. B. für $\alpha = 7^0$ in Tab. 1:

$$\alpha = 3{,}15\ \mu \qquad \varrho = \frac{2\pi a}{\lambda} = 31{,}42$$
$$\lambda = 0{,}63\ \mu$$
$$n = 0{,}2 - 3{,}5\,i \qquad m = \varrho\,\alpha = 3{,}844\,.$$

Es war

$$z_p = -\sqrt{\frac{a\pi\varrho}{2r}}\,\frac{1}{2\pi}\left(\frac{4\sin m}{m} - 2i\alpha L_p\right),$$

$$L_p = -\frac{n}{n^2-1}\,\frac{2}{m}\left(\frac{\sin m}{m} - \cos m\right) - \frac{1}{n^2-1}\,\frac{\pi}{m}\,J_2(m).$$

Hier ist

$$\sin m = -0{,}647\,,$$
$$\cos m = -0{,}763\,,$$
$$J_2(m) = 0{,}400\,.$$

Damit wird

$$L_p = 0{,}020 - 0{,}084\,i$$

und

$$z_p = (1{,}37 + 0{,}008\,i)\,10^{-2}.$$

In Prozenten der Amplitude 1 des einfallenden Lichtes ausgedrückt:

$$z_p = 1{,}37 + 0{,}008\,i$$

und

$$E_p = \sqrt{1{,}37^2 + 0{,}008^2} = 1{,}37\,,$$

wie in der Tabelle angegeben.

Ebenso ergibt sich Z_s und E_s nach Formel (26), nur daß hier L_s, wie auf S. 770 erwähnt, für jeden Wert von m einzeln graphisch ermittelt wurde. Dazu wurde zunächst der Integrand in der Form $f(\sigma) + g(\sigma)\,i$, wo f und g reelle Funktionen sind, dargestellt.

Es wurden dann die Kurven $y = f(\sigma)$ und $y = g(\sigma)$ für jeden Wert von m gezeichnet und ihr Flächeninhalt von

$$\sigma = -\frac{\pi}{2} \text{ bis } +\frac{\pi}{2}$$

durch Planimetrieren oder Auszählen bestimmt. In den Kurven Fig. 2 sind die Amplituden E als Ordinaten aufgetragen. Man ersieht daraus, daß die Maxima und Minima von E_p und E_s nicht zusammenfallen und ihre gegenseitige Verschiebung mit der Ordnung der Minima wächst. Die Lage der Minima ist

annähernd durch das Glied sin m/m, also durch a/λ bestimmt. Das n-te Minimum ist deshalb annähernd gegeben durch

$$m = n\pi,$$

also

$$a = \frac{\lambda}{2a} n.$$

Aus der Verschiebung folgt der der Messung leicht zugängliche Verlauf von

$$v = \frac{E_s}{E_p},$$

der an den Minimalstellen der Intensität starke Schwankungen aufweist, wie Kurve Fig. 3 zeigt. Aus der Fig. 2 sieht man

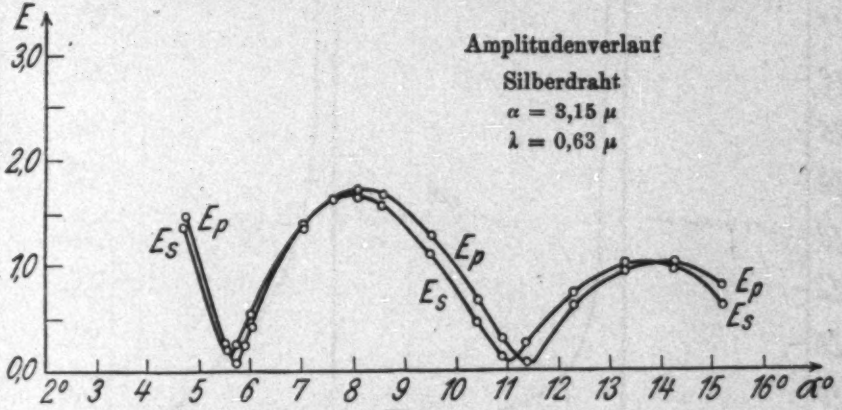


Fig. 2

auch, daß die Maxima und Minima bei paralleler Schwingung schärfer ausgeprägt sind als bei senkrechter.

Das Material des Drahtes geht durch ν und $\varkappa$ in die Rechnung ein. Sein Einfluß auf den Verlauf der Maxima und Minima ist außerordentlich gering, wie eine genaue Durchrechnung zeigte, z. B. für Platin, dessen optische Konstanten sich von denen für Silber stark unterscheiden. Deshalb konnte auch im experimentellen Teil eine Abhängigkeit vom Material nicht konstatiert werden.

§ 4. Die Phasenvoreilung gegen $e^{-ikr}e^{i\omega t}$ für $\mathfrak{E}_p$ bzw. $\mathfrak{E}_s$ ist in der Tab. 1 mit Δ_p bzw. Δ_s bezeichnet. Sie ist gleich dem Phasenwinkel von

$$\operatorname{tg} \Delta_p = \frac{J\left(z_p e^{i\frac{\pi}{4}}\right)}{\Re\left(z_p e^{i\frac{\pi}{4}}\right)}.$$

Für $\alpha = 7°$ ist z. B.:

$$z_p e^{i\frac{\pi}{4}} = (1{,}37 + 0{,}008\,i)\, e^{i\frac{\pi}{4}} = \frac{1{,}378}{\sqrt{2}}\, i + \frac{1{,}36}{\sqrt{2}}.$$

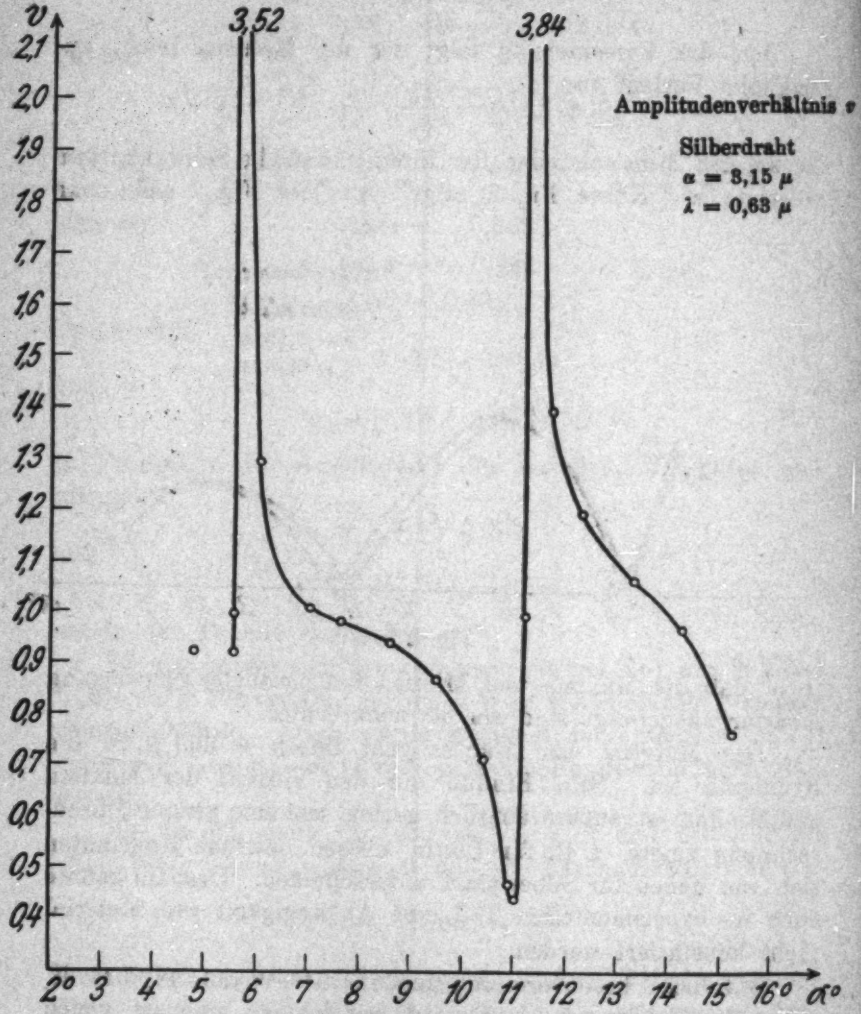


Fig. 3

Daraus

$$\operatorname{tg} \Delta_p = \frac{1{,}378}{1{,}36} = 1{,}011,$$

$$\Delta_p = 45°\,20' + 360°.$$

Die Hinzufügung von 360° ergibt sich aus dem Verlauf der Kurve. In Wellenlängen ausgedrückt

$$\Delta_p = 1{,}126\,\lambda.$$

Ebenso berechnet sich Δ_s aus $z_s = -1{,}380 - 0{,}143\,i$ zu

$$\Delta_s = 2{,}31°$$

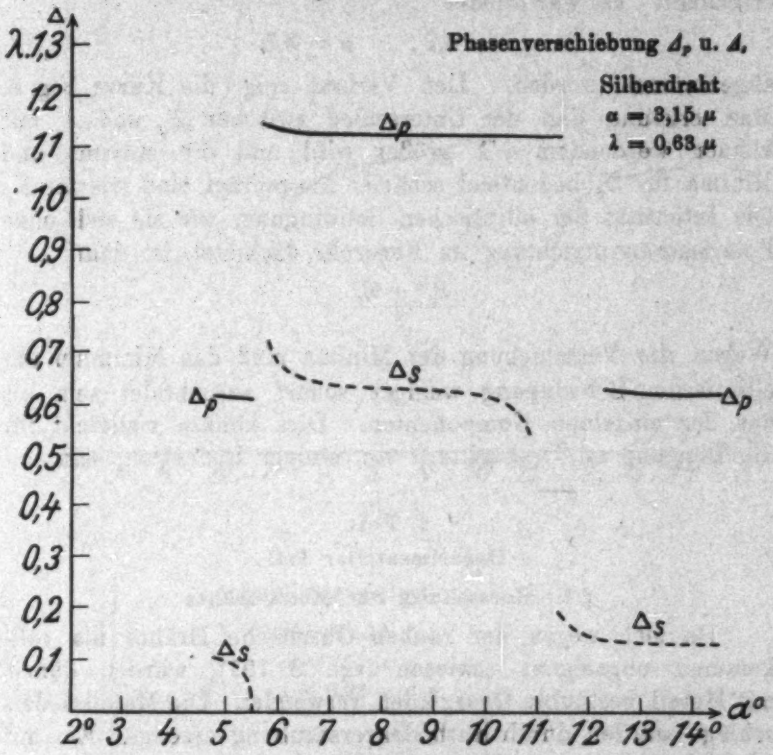


Fig. 4

oder $$\Delta_s = 0{,}641\,\lambda.$$

Es wird dann $$\Delta = \Delta_p - \Delta_s = 0{,}485\,\lambda.$$

Den Verlauf von Δ_p und Δ_s ersieht man aus Kurve Fig. 4. $\mathfrak{E}_p$ eilt $\mathfrak{E}_s$ immer voraus, die Voreilung beträgt annähernd π und nimmt mit wachsendem Beugungswinkel ab. An den Minimalstellen der Intensität erfahren beide Schwingungskomponenten Phasensprünge um ungefähr π.

Die leicht zu beobachtende relative Phasendifferenz zwischen $\mathfrak{E}_p$ und $\mathfrak{E}_s$ $$\Delta = \Delta_p - \Delta_s$$

ist in Kurve Fig. 5 aufgetragen. Man erhält hier ebenfalls die entsprechenden Phasensprünge an den Minimalstellen der Intensität.

§ 5. In Tab. 1 sind noch die Amplituden E_p und E_s für einen Silberdraht $a = 1{,}57\ \mu$ und grünes Licht $\lambda = 0{,}52\ \mu$ errechnet. Es war wieder

$$\nu = 0{,}2\,, \qquad \varkappa = 3{,}5$$

angenommen worden. Den Verlauf zeigt die Kurve Fig. 6. Man erkennt, daß der Unterschied zwischen E_p und E_s mit kleiner werdendem a/λ größer wird und die Maxima und Minima für E_p bedeutend schärfer ausgeprägt sind wie für E_s. Die Intensität der elliptischen Schwingung, wie sie sich ohne Polarisationsvorrichtung im Fernrohr darbietet, ist dann

$$\frac{E_p^2 + E_s^2}{2}.$$

Wegen der Verschiebung der Minima muß das Minimum der elliptischen Schwingung weniger scharf ausgebildet sein als das der einzelnen Komponenten. Dies könnte vielleicht für die Beugung an Drahtgittern von einiger Bedeutung sein.

2. Teil

Experimenteller Teil

§ 1. Herstellung der Metalldrähte

Da sich wegen der rauhen Oberfläche Drähte als vollkommen ungeeignet erwiesen (vgl. S. 791), wurden dünne, mit Metall bestäubte Quarzfäden verwendet. Die Metallniederschläge wurden durch Kathodenzerstäubung erzeugt. Ein mit Alkohol gereinigter Quarzfaden von ungefähr 2 cm Länge wurde an einem Drahtrahmen mit Pizein aufgespannt. An dem Verschluß des Zerstäubungsgefäßes befand sich ein in das Gefäß ragendes Glasrohr, welches zur Einführung der Kathode diente. An diesem Rohr wurde isoliert der Rahmen befestigt. Die Kathode bestand aus Silberdraht, der zu einem dreiseitigen Prisma von 2 cm Kantenlänge gebogen war. In dem Innern des Prismas, zu den Kanten parallel, befand sich der auf dem Rahmen befestigte Quarzfaden. Die Anode bildete ein Kupferdraht am Boden des Gefäßes. Die Einrichtung wurde in üblicher Weise mit flüssiger Luft gekühlt. Die Ent-

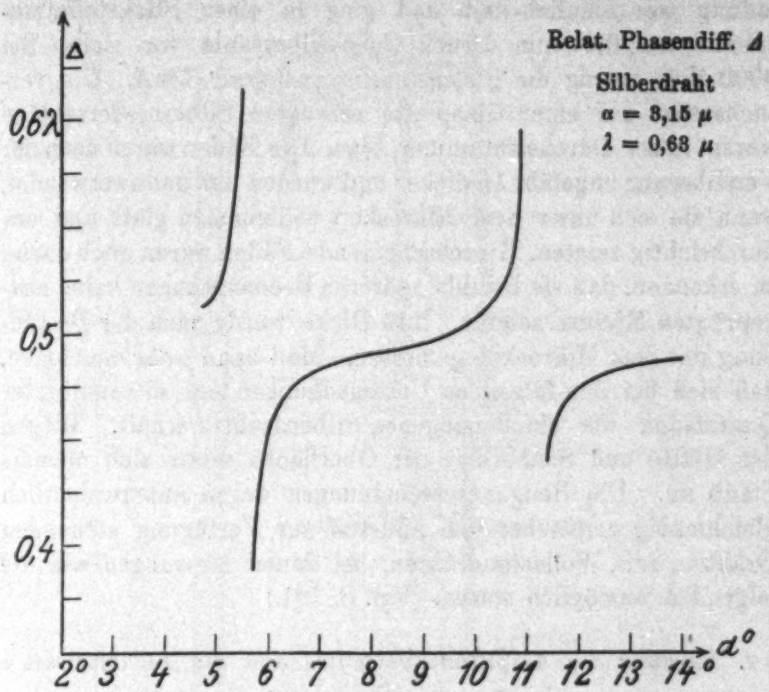

Relat. Phasendiff. Δ
Silberdraht
α = 3,15 μ
λ = 0,63 μ
Δ
0,6λ
0,5
0,4
2° 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14°
α°

Fig. 5

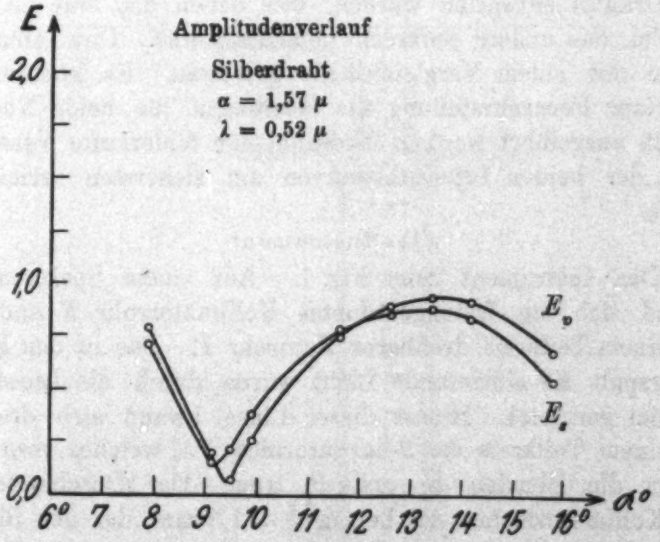

E
Amplitudenverlauf
Silberdraht
α = 1,57 μ
λ = 0,52 μ
2,0
1,0
0,0
E_p
E_s
6° 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16°
α°

Fig. 6

ladung war bläulich-weiß und ging in einer Stickstoffatmosphäre von 0,01 mm Druck Quecksilbersäule vor sich. Bei 3000 Volt betrug die Stromstärke annähernd 3 mA. Die versuchsweise auf einer Glasplatte erzeugten Silberniederschläge waren in der Durchsicht immer blau. Die Fäden waren nach der Versilberung ungefähr 1 μ dicker und wurden nur dann verwendet, wenn sie sich unter dem Mikroskop vollkommen glatt und undurchsichtig zeigten. Durchscheinende Fäden waren auch daran zu erkennen, daß sie bei den späteren Beobachtungen keine ausgeprägten Minima zeigten. Ihre Dicke wurde nach der Bestäubung mit dem Mikroskop gemessen. Man kann wohl annehmen, daß sich bei den folgenden Untersuchungen ein so versilberter Quarzfaden wie ein homogener Silberdraht verhält. Wegen der Glätte und Sauberkeit der Oberfläche setzte sich niemals Staub an. Die Beugungserscheinungen waren außerordentlich gleichmäßig gegenüber den anderen zur Verfügung stehenden Drähten, z. B. Wollastondrähten, bei denen Messungen wie die folgenden unmöglich waren. (Vgl. S. 791.)

§ 2. Messung des Amplitudenverlaufes und des Verhältnisses v

Die Beobachtungsmethode bestand darin, daß durch ein vor das Analysatornicol gesetztes Kalkspatprisma zwei Bilder des Drahtes entworfen wurden, von denen das eine zu ihm parallel, das andere senkrecht polarisiert war. Ihre Intensität wurde mit einem Vergleichslicht gemessen. Es konnten so bei einer Fernrohrstellung die Messungen für beide Komponenten ausgeführt werden, wodurch eine fehlerhafte Verschiebung der beiden Intensitätskurven am sichersten vermieden wurde.

Das Instrument

Das Instrument zeigt Fig. 7. Auf einem Spektrometer befand sich ein festangeordnetes Kollimatorrohr K und ein auf einem Teilkreis drehbares Fernrohr F. Das in den Kollimatorspalt KS eintretende Licht wurde durch die Linse KL parallel gerichtet. Hinter dieser Linse befand sich drehbar auf einem Teilkreis das Polarisatornicol PN, welches vorn und hinten die Blenden B_1 und B_2 trug. Der Durchmesser ϕ des Kollimatorloches KS betrug $\phi = 1{,}3$ mm, der der Blende B_1 und B_2 $\phi = 2$ mm. Die Linse KL hatte eine Brenn-

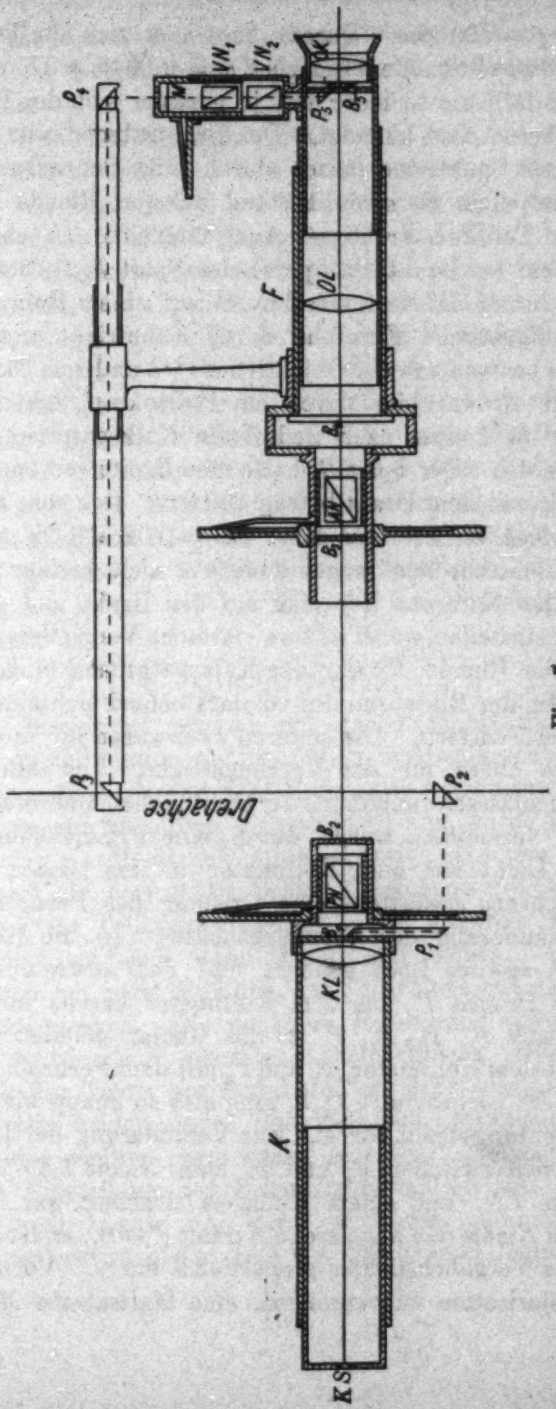


Fig. 1

weite von $f = 290$ mm. Daraus berechnet sich die Divergenz des austretenden Strahlenbüschels $2\omega = 0{,}0045 = 15'$ maximal. Ihr Einfluß fällt um so mehr aus, je genauer sich der Draht in der optischen Achse befindet. Der Drahtrahmen war an dem verstellbaren Spektrometertisch durch eine Schraubenklemme festgehalten. Das Fernrohr bestand aus der Blende B_3, dem über einen Teilkreis drehbaren Analysatornicol AN und einem verstellbaren, zur Drahtachse parallelen Spalt B_4. Diese ganze Nicolvorrichtung saß fest verschraubt auf einem Rohr, in dem sich das eigentliche Fernrohr durch Zahntrieb verschiebbar befand. Es bestand aus der Objektivlinse OL und dem Okular OK. Die Blende B_5 war hier durch ein Fadenkreuz ersetzt. Vor die Blende B_3 konnte nach Bedarf ein Kalkspatprisma eingeschoben werden. Der Spalt B_3 hatte eine Breite von 2 mm, seine Entfernung von dem Draht betrug 100 mm. Der vom Fernrohr aufgenommene Winkel war daher $2\omega = 0{,}02 = 1^0\,9'$ maximal.

Der Lichtschwäche wegen konnte er nicht kleiner gehalten werden. Das Fernrohr ließ sich auf den Draht und auch auf Unendlich einstellen, wobei es eine vierfache Vergrößerung hatte.

Vor die Blende B_3 war das Kalkspatprisma eingeschoben worden. In der Bildebene des Okulars befand sich eine Blende B_5 mit drei Fenstern. Die unteren zwei waren für die Fadenbilder, das obere für das Vergleichslicht. Um alle Fehler durch Intensitätsschwankungen der Lichtquellen und verschiedene Farbe zu vermeiden, wurde durch eine Prismenkombination paralleles Licht aus dem Kollimator in das Okular geleitet. Die Einrichtung gestattete eine Drehung des Fernrohrs ohne Intensitätsänderung des Vergleichslichtes. In die Blende B_1 wurde ein zweites Loch gebohrt und das austretende Licht durch das Prisma P_1 aus dem Kollimator heraus und weiter durch Prisma P_2, P_3, P_4, P_5 in das Okular geleitet. P_1 und P_2 war mit dem Kollimator, P_3 und P_4 mit dem Fernrohr fest verbunden. Das Lichtbündel $P_2 P_3$ ging also so knapp wie möglich am Beobachtungsdraht vorbei. Zur Veränderung der Intensität befanden sich zwischen P_4 und P_5 zwei Nicols VN_2 und VN_1, von denen VN_1 auf einem Teilkreis drehbar war. Ist bei gekreuzten Nicols das abgelesene Azimut $\gamma = 0$, so ist die Amplitude des Vergleichslichtes proportional $\sin \gamma$. Vor VN_1 war, um Vorpolarisation zu vermeiden, eine Mattscheibe M gesetzt.

Die Lichtquelle

Als Lichtquelle diente eine Osram-Punktlichtlampe 7,5 Amp., 55 Volt. Ihr Leuchtkörper wurde auf den Kollimatorspalt KS abgebildet.

Die Kohlenbogenlampe erwies sich hier als weniger geeignet. Der Breite der Auslöschungsstellung wegen mußte nämlich von zwei Seiten auf Verdunkelung eingestellt werden und aus diesen beiden Einstellungen das Mittel genommen werden. Veränderte sich während dieser beiden Einstellungen die Intensität, so ergaben sich ungenaue Mittel. Es wurde daher die ruhig und staubfrei brennende Punktlichtlampe vorgezogen.

Als Lichtfilter diente rote Gelatine vor dem Kollimatorspalt. Ihre mittlere Wellenlänge war durch die Beugung an einem Spalt bekannter Breite und mit dem Babinetschen Kompensator (s. S. 787) zu $\lambda = 0{,}63\,\mu$ ermittelt worden. Diese etwas umständliche Methode wurde deshalb gewählt, weil man so wohl gerade die Wellenlänge bestimmt, die auch für die Beugung am Draht und die Messung der Phasendifferenz die maßgebende ist.

Die Justierung

Die Justierung geschah so, daß zunächst das Fernrohr durch Autokollimation auf unendlich und senkrecht zur Drehachse eingestellt wurde. Der Kollimator wurde mit Hilfe des Fernrohres auf unendlich eingestellt. Dann wurde das Polarisatornicol PN entfernt und durch Reflexion an einem schwarzen Glasspiegel die horizontale Schwingungsebene des Analysatornicols AN am Teilkreis festgelegt. Der Teilkreis des Polarisatornicols ließ sich dann durch AN eichen. Der Draht mußte sich bei jeder Stellung des Fernrohres mit dem Okularfadenkreuz decken. Die genauere Einstellung erfolgte durch ein vor die Blende B_3 gesetztes Kalkspatprisma, dessen Achsen mit Hilfe der Nicols horizontal und vertikal orientiert worden waren. Die beiden durch den Kalkspat entstehenden Bilder des Drahtes mußten dann genau in einer Linie liegen.

Die Einstellung der Prismenkombination war sehr zeitraubend und konnte nur durch Probieren gefunden werden. Wurde probeweise gegen eine vor dem Objekt befindliche und

mit dem Fernrohr drehbare kleine Glühlampe mit Mattscheibe photometriert, so ergaben sich bei den verschiedenen Fernrohrstellungen innerhalb 30° von der Mitte aus Abweichungen, die 1,5 Proz. nicht überstiegen.

Die Beobachtung

Das einfallende Licht war immer unter 45° gegen die Einfallsebene linear polarisiert. War das Fernrohr auf den Draht eingestellt, so sah man eine leuchtende Linie, die bei einfallendem weißen Lichte mit zunehmendem Beugungswinkel ihre Farbe änderte. Deutlicher wurde die Erscheinung, wenn das Fernrohr auf einen Punkt hinter dem Draht eingestellt war. Das dann sichtbare Beugungsband zeigte regelmäßige Spektralfarben und dem entsprechend Minima und Maxima bei Vorschaltung eines Lichtfilters. Die Beugungsfarben waren nur dann regelmäßig und geradlinig gegeneinander abgegrenzt, wenn der Draht vollkommen glatt und sauber war. Infolge des Kalkspatprismas sah man zwei Beugungsstreifen übereinander, von denen durch die beiden unteren Fenster 1 und 2 der Blende B_5 kleine Bezirke sichtbar waren. Durch das Analysatornicol konnte 1 bzw. 2 ausgelöscht und dann das andere mit 3 verglichen werden. Durch das Azimut des Nicols VN_1 sind dann die Amplituden E_p und E_s bestimmt. Damit ist auch

$$v = \frac{E_s}{E_p}$$

gegeben. Der Kontrolle wegen wurde dieses Verhältnis noch direkt gemessen, indem die Fenster 1 und 2 durch das Analysatornicol auf gleiche Helligkeit eingestellt wurden. Aus dem Einstellungsazimut β der Schwingungsebene von AN gegen die Einfallsebene folgt dann

$$v = \operatorname{tg}\beta .$$

Wurde das Fernrohr auf den Kollimatorspalt eingestellt, so ergab sich auf diese Weise

$$v = \operatorname{tg} 44{,}9° .$$

Mit Rücksicht auf die hier überhaupt erzielbare Genauigkeit kann man also die Intensitätsverluste der beiden Bilder 1 und 2 im Fernrohr als gleich groß ansehen. Das Fernrohr war bei den folgenden Beobachtungen auf einen Punkt 17,8 cm hinter

dem Draht eingestellt. Infolge der verschiedenen optischen Weglänge im Kalkspatprisma ergibt sich eine Einstelldifferenz von ungefähr 0,5 mm. Da sich die Amplitude wie $\frac{1}{\sqrt{r}}$ ändert, beträgt der Fehler in der Amplitudenbestimmung 0,14 Proz.

Messung an einem versilberten Quarzfaden $a = 3{,}15\ \mu$.

Verwendet wurde das rote Filter $\lambda = 0{,}63\ \mu$. Gut sichtbar war das erste und zweite Maximum. Hinter dem dritten Maximum konnte man keine Schwankungen mehr wahrnehmen.

Tabelle 2

Silberdraht

$a = 3{,}15\ \mu \quad \lambda = 0{,}63\ \mu$

α^0	Beobachtungen			Berechnet aus Beobachtungen
	E_p	E_s	v	$\frac{E_s}{E_p}$
5	0,317	0,321	—	1,01
5,5	0,194	—	—	—
6,0	0,267	0,331	1,14	1,24
7,0	0,415	0,440	1,03	1,06
7,5	0,449	0,455	—	1,01
8,0	0,450	0,435	0,97	0,97
9,0	0,355	0,330	0,84	0,93
10,0	0,257	0,225	0,72	0,88
11,0	0,174	0,136	—	0,78
11,5	0,174	0,180	—	1,03
12,0	0,192	0,232	1,17	1,21
12,5	0,216	0,255	—	1,18
13,0	0,239	0,259	1,05	1,08
13,5	0,254	0,250	—	0,98
14,0	0,235	0,228	0,91	0,97
15,0	0,198	0,172	0,86	0,87

Die Tabelle 2 gibt E_p, E_s und v für verschiedene Beugungswinkel α an. Die Amplitude 1 besitzt das aus dem Nicol VN_1 austretende Licht. Jeder Wert ist das Mittel aus zehn Ablesungen. In der Kolonne $\frac{E_s}{E_p}$ steht das aus E_s und E_p errechnete v. E_p und E_s sind als Kurve in Fig. 8 aufgetragen. Die Beugung an diesem Drahte $a = 3{,}15\ \mu$, $\lambda = 0{,}63\ \mu$ war auch aus der Theorie errechnet worden (vgl. S. 770). Der theoretische Amplitudenverlauf Fig. 2 ist deshalb in Fig. 8 zum Vergleich eingezeichnet. Der Verlauf ist jedenfalls quali-

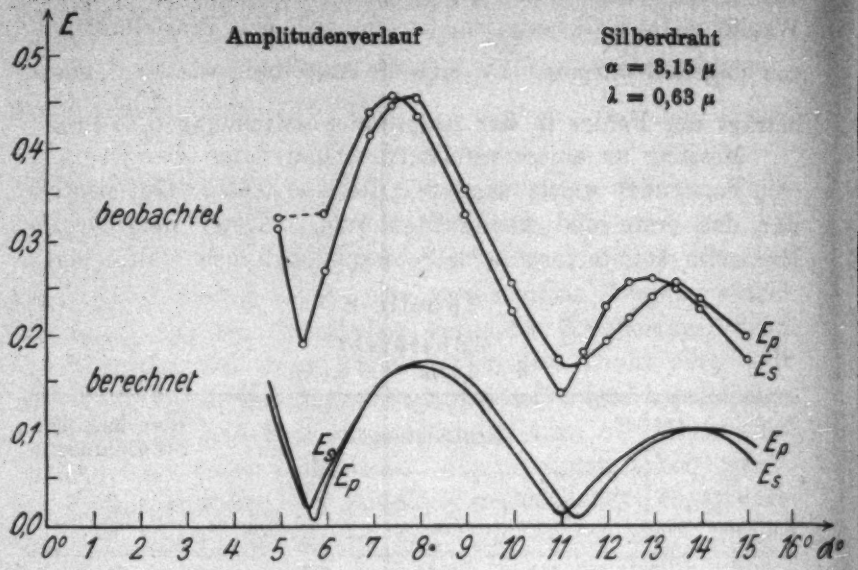

E
Amplitudenverlauf
Silberdraht
α = 3,15 μ
λ = 0,63 μ
beobachtet
berechnet
E_p
E_s
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0° 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16° α°

Fig. 8

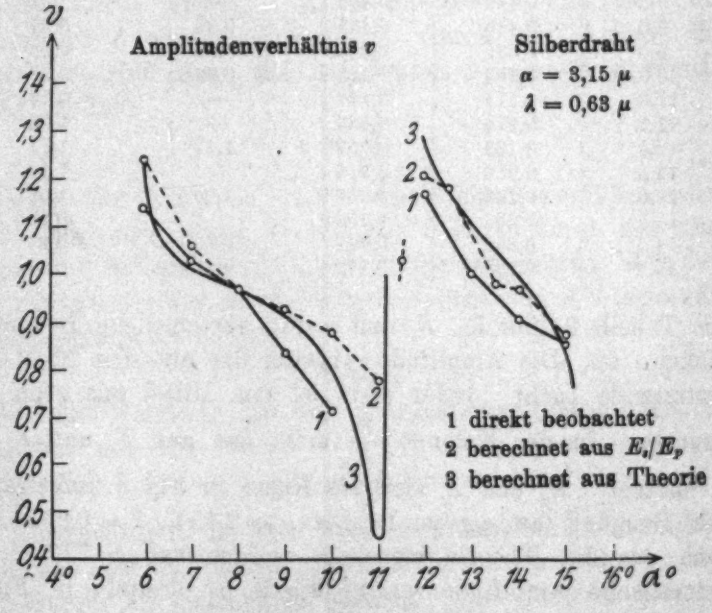

v
Amplitudenverhältnis v
Silberdraht
α = 3,15 μ
λ = 0,63 μ
1 direkt beobachtet
2 berechnet aus E_s/E_p
3 berechnet aus Theorie
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
1,2
1,3
1,4
4° 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16° α°

Fig. 9

tativ derselbe. In Fig. 9 ist das direkt beobachtete Verhältnis v in Kurve 1, das aus den beobachteten E_p und E_s berechnete in Kurve 2 aufgetragen. Kurve 3 gibt den aus der Theorie folgenden Verlauf Fig. 3 an. Auch die Beobachtung zeigt also einen sprungartigen Verlauf von v. Mit Rücksicht auf die außerordentliche Lichtschwäche kann die Übereinstimmung wohl als genügend erachtet werden. Entfernt man Blende B_1 und Analysator, so ist die Verschiebung der Minima gegeneinander im Fernrohr direkt zu finden. Man kann so ungefähr für die Verschiebung der ersten Minima 12′, der zweiten 30′, der dritten 40′ messen.

Genau so wurden an einem versilberten Quarzfaden, $a = 1{,}57\,\mu$, $\lambda = 0{,}52\,\mu$, Messungen angestellt. Auch dieser Fall ist im theoretischen Teil durchgerechnet worden. (Vgl. S. 776.) Vor dem Kollimatorspalt wurde ein Gradsichtsprisma gesetzt und alles andere außer dem grünen Licht abgeblendet. Die mittlere Wellenlänge betrug $\lambda = 0{,}52\,\mu$. In Fig. 10 sind die gemessenen Amplituden E_p und E_s als Kurven aufgetragen. Zum Vergleich ist oben der theoretische Verlauf aus Fig. 7 eingezeichnet. Auch hier herrscht Übereinstimmung mit der Theorie. Die Intensität war hier noch schwächer als beim vorhergehenden Draht. Die Intensitätsschwankungen der senkrecht zur Drahtachse schwingenden Komponente E_s sind hier viel stärker verflacht und undeutlicher als die der anderen Komponente, so daß an der Stelle des zweiten Minimums eine Messung nicht mehr möglich war.

§ 3. Die Messung der relativen Phasendifferenz Δ und des Verhältnisses v

Beobachtungsmethode

Das Licht zeigte sich hier elliptisch polarisiert. Es konnte nur mit Analysatornicol und Babinetschem Kompensator ausgelöscht werden. Aus den dann abgelesenen Einstellungen folgt v und Δ der beiden Komponenten gegeneinander.

Das Instrument

Das Instrument wurde so abgeändert, daß vor das Analysatornicol an Stelle des Kalkspats ein Soleil-Babinetscher Kompensator mit seinem Ansatz eingeschoben wurde.

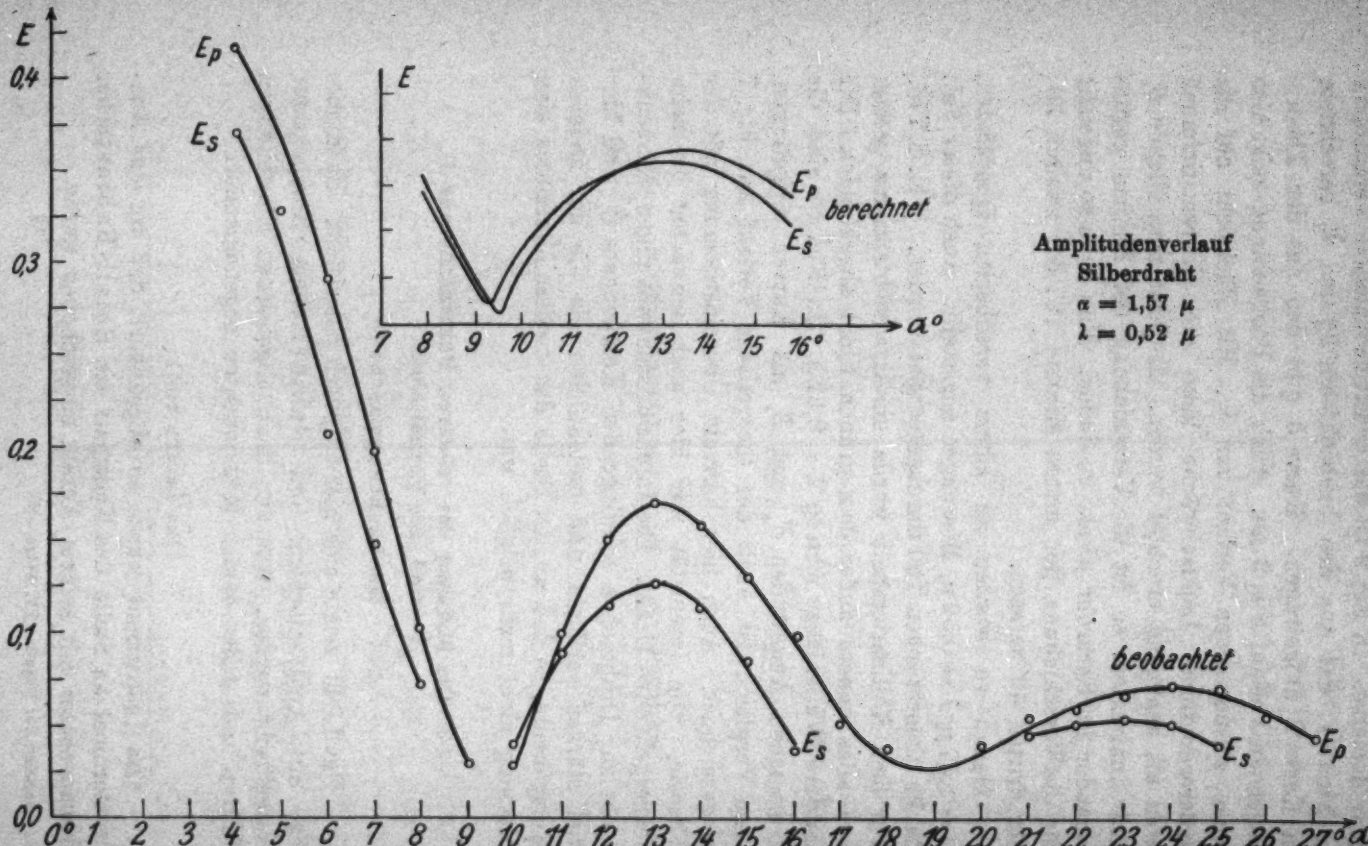

E
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
E_p
E_s
0° 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27° α°
E
E_p berechnet
E_s
7 8 9 10 11 12 13 14 15 16° α°
Amplitudenverlauf
Silberdraht
α = 1,57 μ
λ = 0,52 μ
beobachtet
E_s
E_p
E_s

Fig. 10

Die Justierung

Die Justierung geschah wie S. 781. Nach der Justierung des Drahtes wird das Kalkspatprisma herausgenommen, die Nicols gekreuzt, so daß ihre Schwingungsebenen parallel und senkrecht zur Drahtachse stehen, und der Kompensator aufgesetzt. Der Kompensator wird nun so orientiert, daß bei jeder Trommelstellung die Verdunkelung erhalten bleibt. Dann stehen die Achsen des Kompensators ebenfalls parallel und senkreckt zur Drahtachse.[1]) Zur Eichung der Keilverschiebung wird zunächst der absolute Nullpunkt bestimmt. Das Polarisatornicol wurde auf 45° gestellt, das Analysatornicol dazu gekreuzt. Bei gewöhnlichem Licht gibt es dann eine Trommelstellung, wo Auslöschung eintritt. Dies ist der absolute Nullpunkt. Für Natriumlicht ergab sich ein zweiter Nullpunkt, der um 8,49 Teile vom absoluten ablag. Für das rote Filter waren es 9,089 Teile und für ein blaues 6,58 Teile. Daraus ergibt sich

$$\lambda_{\text{rot}} = \frac{0{,}589}{8{,}49}\,9{,}089 = 0{,}63\,\mu\,,$$

$$\lambda_{\text{blau}} = \frac{0{,}589}{8{,}49}\,6{,}58 = 0{,}46\,\mu$$

als mittlere Wellenlänge.

Als Lichtquelle wurde wieder die Punktlichtlampe verwendet. Rote oder blaue Gelatine dienten als Filter.

Beobachtung

Das Polarisationsazimut des einfallenden Lichtes gegen die Einfallsebene betrug 45°. Das Fernrohr mußte auf den Draht eingestellt werden, da sonst der geringen Intensität wegen eine Kompensatormessung unmöglich war. Da bei Einstellung auf den Draht die Messung einen Mittelwert über den Aufnahmewinkel von 1°9′ (vgl. S. 780) liefert, konnten die Maxima und Minima nicht genau ausgemessen werden. Dasselbe gilt für die steilen Schwankungen von v und Δ. Hatte die Auslöschungsstellung am Kompensator den Abstand x vom absoluten Nullpunkt, so eilt $\mathfrak{E}$ um $\Delta = \frac{x}{9{,}089}$ Wellenlängen bei

1) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 1928. S. 401.

rotem Licht voraus. Aus dem Auslöschungsazimut β des Analysatornicols folgt

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{E_s}{E_p} = v.$$

Durch v und Δ ist die Schwingung vollkommen bestimmt Der Winkel ϑ, den die große Achse der Schwingungsellipse mit der Einfallsebene bildet, ist dann gegeben durch[1])

$$\operatorname{tg}(2\vartheta) = \operatorname{tg}(2\beta) \cdot \cos\Delta.$$

Die Werte sind durch zwei Einstellungen von beiden Seiten gewonnen, aus deren Ablesungen das Mittel genommen wurde. Die Bestimmung von Δ ist der Lichtschwäche wegen sehr unsicher. Die größte Differenz zwischen zwei Mitteln betrug 0,2 Teile, das sind 0,02 Wellenlängen. Die durchschnittliche Differenz betrug 0,01 Wellenlängen.

Die Messung an einem versilberten Quarzfaden $a = 2{,}6\,\mu$, $\lambda = 0{,}63\,\mu$. Die Auslöschung war immer vollkommen. In Fig. 11 sind die Werte für v und Δ als Kurve aufgetragen. Sie sind das Mittel aus mindestens 10 Ablesungen. Beide Kurven zeigen starke Schwankungen. Der Deutlichkeit halber sind die Punkte durch Linienzüge verbunden. Wie schon gesagt, sind infolge des Aufnahmewinkels des Fernrohrs die Schwankungen bedeutend kleiner, als aus der Theorie folgen würde. Wie in der Theorie verlangt, zeigt die v- und Δ-Kurve besonders deutlich über den drei ersten Minima einen steilen Anstieg. Das erste Minimum liegt bei $6°\,50'$. Obwohl schon das vierte Minimum und Maximum im Fernrohr nicht mehr als solches wahrnehmbar ist, zeigen die Schwankungen deutlich sieben Minima an.

Fig. 12 zeigt die v-Kurve für den versilberten Quarzfaden $a = 3{,}15$, $\lambda = 0{,}63\,\mu$ von S. 783. Da die Maxima und Minima hier enger aneinander liegen wie bei dem vorhergehenden Draht, so sind die Schwankungen hier noch mehr verflacht. Für Δ ließ sich überhaupt keine genaue Einstellung finden. Auch hier gibt die v-Kurve mindestens sieben Minima an, obwohl höchstens drei gesehen wurden (S. 783).

Fig. 13 zeigt den Verlauf des Amplitudenverhältnisses v, gemessen an einem Wollastondraht. Die Platinseele war nach

1) Vgl. Müller-Pouillets, Bd. 2., 3. Buch S. 887. Formel (8). 1909.

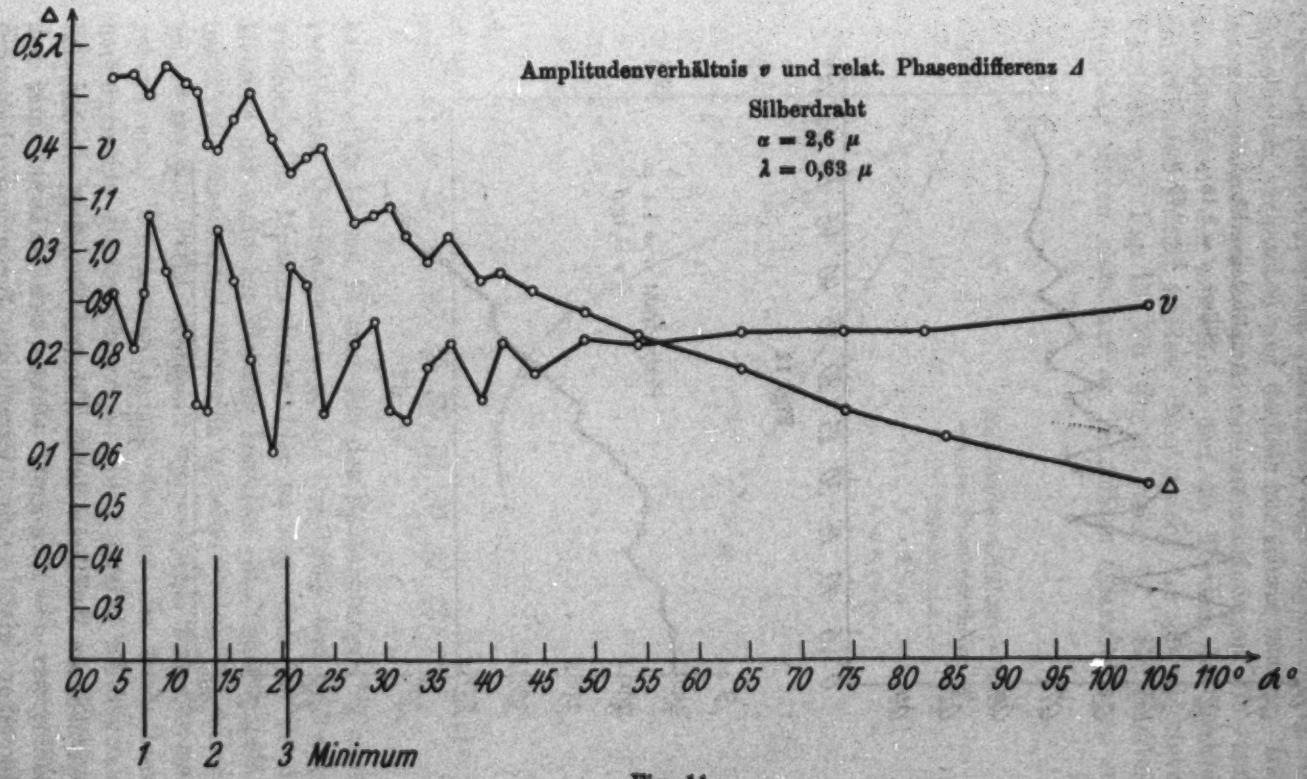

Amplitudenverhältnis v und relat. Phasendifferenz Δ
Silberdraht
α = 2,6 μ
λ = 0,63 μ
Δ
0,5λ
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
v
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
v
Δ
0,0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110° α°
1 2 3 Minimum

Fig. 11

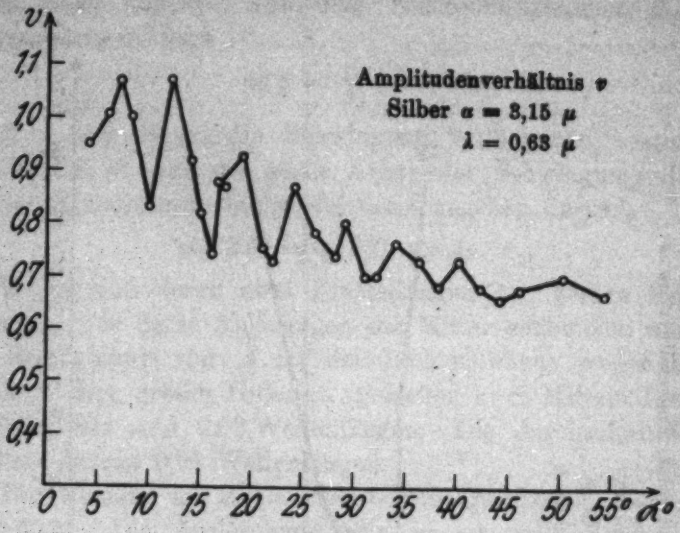


Fig. 12

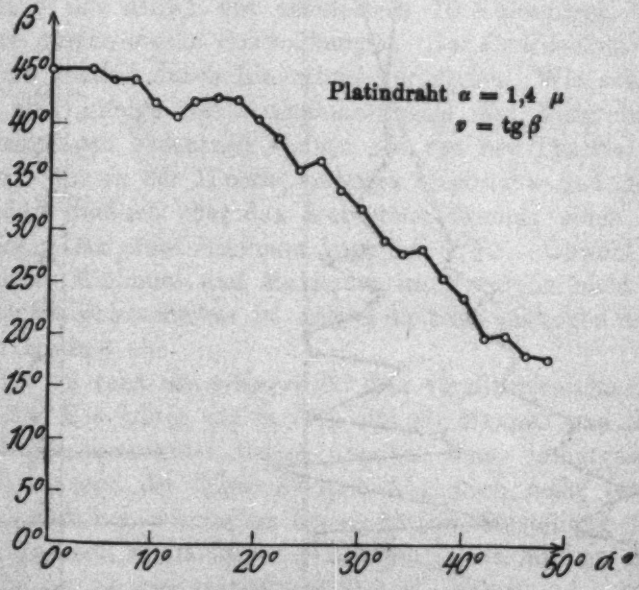


Fig. 13

den üblichen Verfahren durch Abbeizen freigelegt worden. Ihr Radius war $a = 1{,}4\,\mu$ groß. Obwohl sich der Draht unter dem Mikroskop glatt zeigte, waren die Beugungserscheinungen

gegenüber den bestäubten Quarzfäden sehr ungleichmäßig, die Einzelheiten verwaschen und deshalb nur schwer meßbar. Insbesondere betrifft das die Polarisationserscheinungen, die durch die Rauhigkeit der Oberfläche und die Torsion des Drahtes am stärksten gestört werden. Man ersieht das gut aus einem Vergleich von Fig. 13 mit Fig. 11 oder 12. Einwandfreie Resultate waren eben nur an bestäubten Quarzfäden zu er-

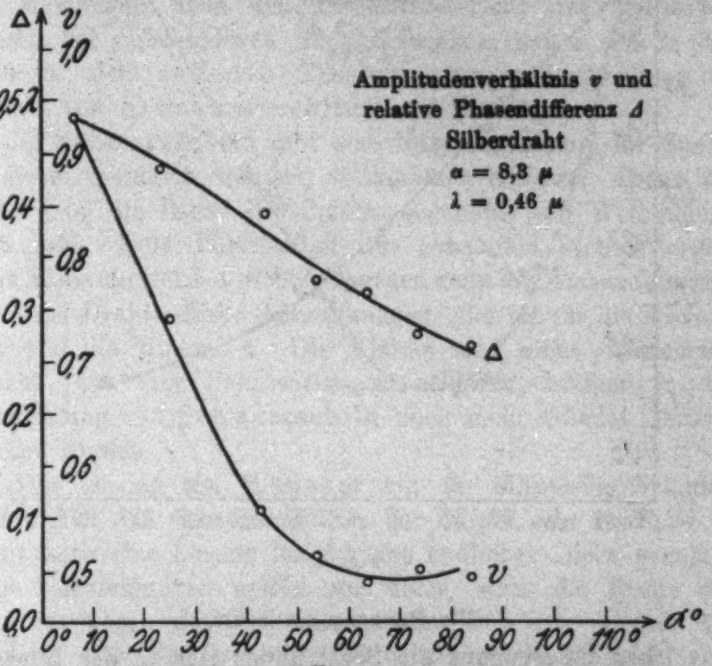


Fig. 14

halten. Fig. 14 und 15 sind aus den Beobachtungen an einem versilberten Quarzfaden $a = 8{,}3\,\mu$, $\lambda = 0{,}46\,\mu$ und $0{,}63\,\mu$ gewonnen. Die Maxima liegen hier so eng, daß sie in der Messung gar nicht zur Geltung kommen. Sie liegen ungefähr um $2^\circ\,10'$ auseinander. Für den weiteren Verlauf der v-Kurve sollten die auf Teil I, Abschnitt 2 errechneten Formeln maßgebend sein. Sie können jedoch die aus der Beobachtung hervorgehende starke Bevorzugung der parallel schwingenden Komponente nicht erklären. In Fig. 15 ist noch die Richtung der großen Ellipsenachse nach der auf S. 788 angegebenen Formel durch Pfeile kenntlich gemacht. Abgesehen von den

zwei letzten Beobachtungen, Fig. 14 und 15, kann man zusammenfassend sagen, daß die Theorie insbesondere die Folgerungen im Teil I, Abschnitt 3 vollkommen durch das Experiment bestätigt werden.

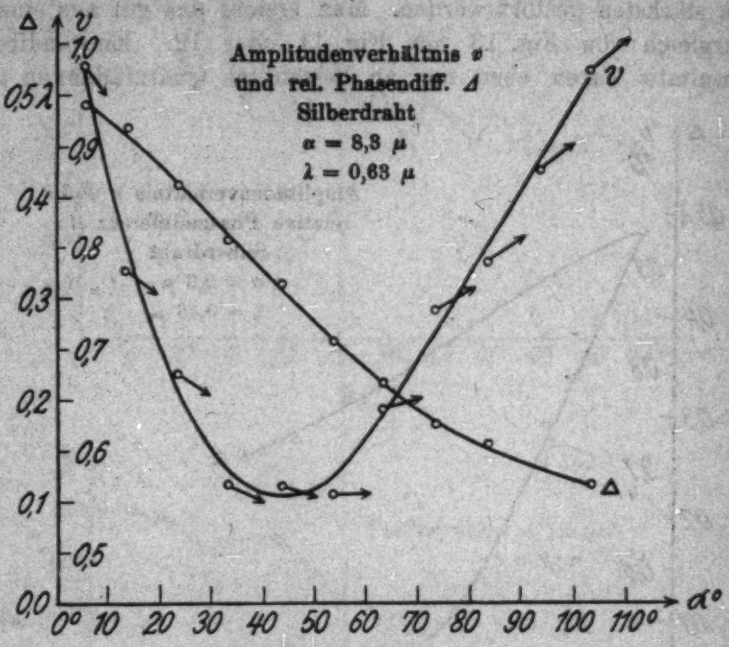


Fig. 15

Die Beugung am Spalt

Über die Beugung am Spalt finden sich in der Literatur mehrere Arbeiten.[1]) Die Beobachtungen beschränken sich meistens auf das erste Beugungsbild. Ist der Spalt schmal gegen die Wellenlänge, so hat die zum Spalt senkrecht schwingende Komponente größere Intensität, in anderem Falle die zum Spalt parallele Komponente. Bei sehr großem Spalt verschwindet die Polarisation. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der polarisierenden Wirkung von Beugungsgittern.[2])

1) H. Fizeau, Ann. chim. phys. (3) **63**. S. 385. 1861; H. Ambronn, Wied. Ann. **48**. S. 717. 1893; P. Zeemann, Amsterdam Acad. Oktober 1912; Researches in Magneto Optics. S. 96. London 1913; F. Braun, Phys. Ztschr. S. 817. 1910.

2) H. du Bois u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **35**. S. 243. 1911.

Du Bois und Rubens fanden, daß an einem Gitter zunächst die zum Spalt parallele Komponente größere Intensität besaß, solange die Wellenlänge klein gegen die Gitterkonstante war. Mit zunehmender Wellenlänge kehrte sich jedoch die Erscheinung um, so daß dann die senkrechte Komponente größere Intensität zeigte. Den ersten Fall nennt man du Bois-, den zweiten Hertz-Effekt.

Messungen über den Intensitätsverlauf des gebeugten Lichtes bei verschiedenen Beugungswinkeln ließen sich in der Literatur nicht auffinden. Theoretisch wurde die Beugung behandelt von K. Schwarzschild[1]) und B. Sieger.[2])

K. Schwarzschild gibt eine Näherungsformel für Spalte in einer unendlich dünnen, vollkommen leitenden Ebene an. Dabei muß die Breite des Spaltes gegenüber der Wellenlänge groß sein. Eine Polarisation des gebeugten Lichtes ergibt diese Näherungsformel nicht. Dagegen zeigt die Phasendifferenz, wie beim Draht, starke Schwankungen. Sie ist für die Maxima Null und die Minima π. Die Minima sind nicht vollkommen dunkel. Um eine Polarisation zu erklären, müßten in der Entwicklung von Schwarzschild noch mehr Glieder berücksichtigt werden.

Die Lösung von B. Sieger gilt für elliptische Zylinder. Wählt man das Achsenverhältnis der Ellipse sehr groß, so ist damit auch eine Lösung für Schirme endlicher Dicke gegeben. Seine Entwicklungen gelten nur dann, wenn die Breite des Schirmes gegen die Wellenlänge sehr klein ist. Durch Anwendung des Babinetschen Prinzips ist damit auch eine Lösung für den gegen λ sehr schmalen Spalt gegeben.

§ 1. Die Herstellung der Spalte

Der Spalt wurde durch Kathodenzerstäubung auf einer Glasplatte hergestellt. Über eine Glasplatte wurde ein Quarzfaden so gespannt, daß er beinahe auf dem Glas auflag. Parallel zu diesem Faden befand sich in einem Abstand von 2 cm ein Silberdraht als Kathode. Der Zerstäubungsvorgang

1) B. Sieger, Math. Ann. 55. S. 177. 1902.

2) K. Schwarzschild, Ann. d. Phys. 27. S. 626. 1908; vgl. auch Enzykl. d. Math. W., P. S. Epstein, Optik. S. 507.

war derselbe wie S. 776. Der Schatten des Quarzfadens auf der Glasplatte blieb unbestäubt und wurde als Spalt benützt. Unter dem Mikroskop war er vollkommen glatt und gleichmäßig.

§ 2. Die Messung des Amplitudenverlaufes

Methode, Apparat und Justierung waren genau dieselben wie S. 781. Der Spalt war so aufgestellt, daß die versilberte Glasfläche dem Beobachter zugekehrt war. Das einfallende Licht war auch hier ein paralleles Strahlenbündel. Fig. 16 zeigt den Amplitudenverlauf für einen Spalt von 6,5 μ Breite

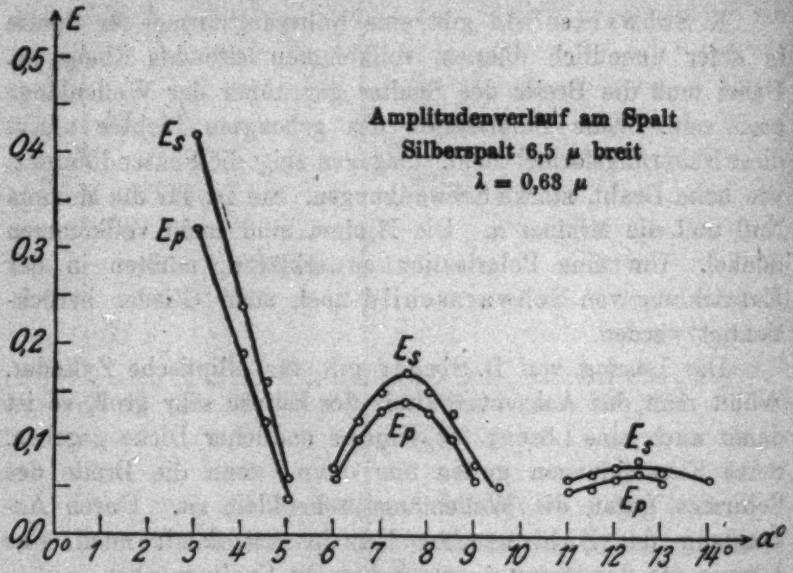


Fig. 16

bei einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}63\,\mu$. Die Intensität war viel schwächer als bei Drähten, deren Durchmesser gleich der Spaltbreite ist. Deshalb war es auch nicht möglich, bei diesem Spalt die Minima auszumessen. Aus der Fig. 16 ist ersichtlich, daß der Intensitätsverlauf der beiden Komponenten nicht derselbe ist, also eine Polarisation auftritt. Die Komponente, senkrecht zum Spalt, besitzt hier im Gegensatz zu den Verhältnissen an Drähten größere Intensität. Zu einer Berechnung wäre hier die Schwarzschildsche Lösung unter Berücksichtigung von mehreren Gliedern anzuwenden, doch würde

sie eine so starke polarisierende Wirkung des Spaltes sicherlich nicht erklären können.

Eine Verschiebung der Minima konnte nicht konstatiert werden. Eine Messung der Phasendifferenz war der Lichtschwäche wegen nicht möglich. Es mag nochmals darauf hingewiesen werden, daß diese Messungen nur an einem einwandfreien Spalt zu erhalten sind.

Zusammenfassung

1. Für die Beugung am metallischen Kreiszylinder im parallelen Strahlungsfeld, wird aus der Maxwellschen Theorie der Intensitätsverlauf des gebeugten Lichtes bei einfallendem parallel oder senkrecht zur Kante schwingendem Licht für kleine Beugungswinkel errechnet. Die Formeln gelten für

$$\frac{a}{\lambda} > 2,$$

also für das optische Gebiet der sichtbaren Strahlung. Die Intensitätsschwankungen der beiden Komponenten sind gegeneinander verschoben. Die zur Drahtachse senkrechte Komponente E_s erreicht ihre Maxima und Minima bei kleineren Beugungswinkeln als die andere Komponente E_p. Die Verschiebung wächst mit der Ordnung und abnehmendem Drahtradius. Die Minima von E_s sind nicht so dunkel, die Maxima nicht so hell wie bei E_p. E_p eilt E_s in der Phase immer voraus. In den Minima hat die Phase einen sprungartigen Verlauf. Trotz der großen Lichtschwäche gelang es, alle Folgerungen der Theorie durch das Experiment vollauf zu bestätigen. Verwendet wurden Silberdrähte. Nach der Theorie ist der Materialeinfluß außerordentlich gering und deshalb der Beobachtung nicht zugänglich. Die Beobachtungsresultate ergaben nur an ganz glatten und sauberen Drähten einwandfreie Werte.

2. Für den Spalt ist die Intensität bedeutend schwächer als für einen Draht, dessen Durchmesser gleich der Spaltbreite ist. Die Beobachtung an einem Spalt aus Silber von 6,5 μ Breite zeigt, daß hier die Maxima und Minima von E_s stärker ausgeprägt sind als E_p. Also umgekehrt wie beim Draht. Eine Verschiebung des Intensitätsverlaufes der beiden Komponenten wurde nicht beobachtet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Felix Jentzsch im Physikalischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt. Die Versuche wurden zum großen Teil mit den Apparaten des Hrn. Prof. Dr. Felix Jentzsch ausgeführt, dem ich für sein stetes Entgegenkommen und seine Ratschläge zu großem Danke verpflichtet bin. Hrn. Präsident Prof. Dr. W. Nernst danke ich für die mir zur Verfügung gestellten Mittel des Institutes.

(Eingegangen 28. Mai 1927)

2. *Thermischer Molekulardruck in Röhren; von Martin Knudsen*

Hat man eine Gasmasse in eine an beiden Enden geschlossene Röhre eingeführt, ist die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für das Gas, daß der Druck überall gleich groß ist, auch wenn die Temperatur sich von einem Ende zum andern ändert. Diese Gleichgewichtsbedingung ist jedoch nur gültig, wenn die mittlere Weglänge der Moleküle λ verschwindend klein ist im Vergleich mit den Querschnittsdimensionen der Röhre. Ist diese Forderung nicht erfüllt, so gelten andere Bedingungen für das Gleichgewicht.

Das wurde bereits von O. Reynolds nachgewiesen, der mit Anwendung der kinetischen Theorie den Satz $p_1/p_2 = (T_1/T_2)^{1/2}$ ableitet, wobei p_1 und T_1 bzw. Druck und absolute Temperatur an der einen Seite einer porösen Platte sind, während p_2 und T_2 die entsprechenden Größen an der anderen Seite der Platte bezeichnen. Ist $p_1 = p_2$ und T_1 von T_2 verschieden, wird die Luft nicht im Gleichgewicht sein; es wird eine Luftströmung durch die Platte von der kalten nach der warmen Seite hin stattfinden. Diese Luftströmung, die Reynolds „termical transpiration" nannte, wurde experimentell von Reynolds selbst durch Versuche mit Platten aus Gips und Meerschaum nachgewiesen. Die Temperaturen T_1 und T_2 wurden jedoch nicht direkt gemessen, so daß Reynolds keine numerische Bestätigung der erwähnten Gleichung erzielte. Eine solche habe ich[1]) bei einer späteren Arbeit mit Anwendung einer Glasröhre, in der ein Magnesiapfropfen festgestampft war, erreicht.

Die von Reynolds angeführte Gleichgewichtsbedingung ist indessen nur gültig, wenn man von den Zusammenstößen der Moleküle untereinander im Vergleich zu der Anzahl von

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 31. S. 633. 1910.

Stößen gegen die Wände der Röhre absieht oder anders ausgedrückt: wenn die Querschnittdimensionen der Röhre verschwindend sind gegen die mittlere Weglänge λ der Gasmoleküle. Für eine kreisförmig-zylindrische Röhre mit dem Radius r muß r/λ gegen 1 verschwindend klein sein, damit Reynolds Formel gelten soll.

Ist λ gegen r verschwindend klein, wird die Gleichgewichtsbedingung, wie bereits erwähnt, daß der Druck im ganzen System der gleiche ist, wie auch die Verteilung der Temperatur sei.

Der Fall, daß λ klein ist, jedoch nicht verschwindend gegen r, ist theoretisch von Maxwell[1]) behandelt, der die Ergebnisse von Kundts und Warburgs Versuchen, das Gleiten der Gase betreffend, benutzt hat. Zu einer Relation, die in formaler Hinsicht vollkommen mit Maxwell übereinstimmt, bin ich durch eine Betrachtung gekommen, die ich früher[2]) dargelegt habe. Die von mir ermittelten Konstanten weichen etwas von denen ab, die Maxwell fand, und die Versuchsreihen, die ich ausgeführt habe, zeigen, daß die erwähnten Formeln wohl in formaler Hinsicht richtig sind, daß aber die durch Experiment gefundenen Konstanten wiederum von den theoretisch ermittelten etwas verschieden sind. Das ist übrigens leicht zu erklären.

Die theoretisch und durch Experiment bestätigte Formel läßt sich wie folgt schreiben

$$p_1^2 - p_2^2 = c(T_1^2 - T_2^2),$$

wobei p_1 und T_1 Druck und absolute Temperatur in dem einen Ende der Röhre sind, p_2 und T_2 die entsprechenden Größen im anderen, während c vom Radius der Röhre und der mittleren Weglänge des Gases λ_1 bei dem Druck 1 Bar abhängt. Es ist auch zu erwarten, daß c einigermaßen von der Temperatur abhängig ist.

Für den Fall, daß r im Vergleich mit λ weder verschwindend klein noch sehr groß ist, gibt es weder theoretische noch experimentelle Untersuchungen über die Beziehung zwischen p und T und doch kann die Kenntnis dieser Beziehung von

1) J. Clerk Maxwell, Phil. Trans. S. 231. London 1879.
2) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 31. S. 205. 1910; 33. S. 1435. 1910.

großer Bedeutung werden, wenn man beispielsweise das Gasthermometer zur Messung der niedrigsten, jetzt zu erreichenden Temperaturen, benutzen soll.

Im folgenden werde ich eine Reihe von Untersuchungen mitteilen, die ich ausgeführt habe, um zur Kenntnis der erwähnten Beziehung zu gelangen.

Versuch mit dem Gasthermometer

Zur Lösung der Aufgabe habe ich versucht, ein Gasthermometer zu benutzen und Messungen bei konstantem Druck und veränderlichem Volumen vorzunehmen. Der Glasapparat ist in Fig. 1 skizziert. Das Volumen V des Thermometergefäßes war ausgemessen, ebenso der Radius r der Verbindungsröhre zum Hitzdrahtmanometer M und das Volumen Δv einer Pipette, die unten in eine geteilte Röhre, die mit Quecksilber verschlossen wurde, verlängert war. H ist ein Hahn, durch den man Wasserstoff bis auf den gewünschten Druck im Apparat zuführt.

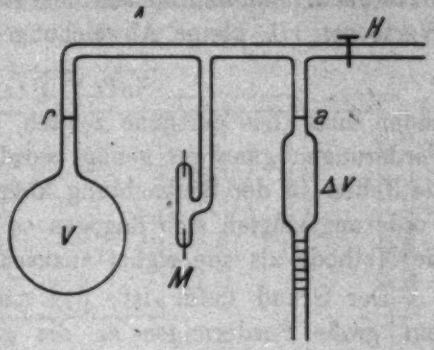


Fig. 1

Nehmen wir an, daß der ganze Apparat die absolute Temperatur T_1 hat, und daß die Pipette bis zur Marke a mit Quecksilber gefüllt ist. Es wird dann überall im Apparat derselbe Druck p_1 sein. Danach erwärmt man das Gefäß V bis auf die Temperatur T_2, währenddessen der übrige Teil des Apparates auf der Temperatur T_1 gehalten wird. Man läßt das Quecksilber in der Pipette sinken, bis das Manometer wiederum den Anfangsdruck p_1 zeigt. Bezeichnet man das Volumen des Manometers und der Verbindungsröhre mit v und wird der neue Druck in dem erwärmten Gefäß mit p_2 bezeichnet, ergibt der Ausdruck für die Konstanz der Gasmasse, daß

$$\frac{p_1 V}{T_1} + \frac{p_1 v}{T_1} = \frac{p_2 V}{T_2} + \frac{p_1 v}{T_1} + \frac{p_1 \Delta v}{T_1},$$

woraus man erhält:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}\left(1 - \frac{\Delta v}{V}\right).$$

Hier bezeichnen p_2 und p_1 die Drucke in der Verbindungsröhre mit dem Radius r im Zustande des Gleichgewichts an den Stellen, wo die Temperaturen beziehungsweise T_2 und T_1 sind, und indem nun p_1 und alle Größen auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens gemessen werden, ergibt die Gleichung die gesuchte Beziehung zwischen p_2 und p_1.

Man weiß nun im voraus, daß man für große Werte des Druckes, d. h. etwa 1 cm Quecksilberdruck, $p_2 = p_1$ finden muß, sowie auch, daß man für kleine Werte des Druckes, d. h. kleine Werte von r/λ, kleine Abweichungen von der Beziehung

$$p_2/p_1 = \sqrt{T_2/T_1}$$

finden muß. Die Versuche zeigten, daß der ersten von diesen Forderungen ganz gut genügt worden war, was beweist, daß die Fehler in der Beobachtung klein waren. Von der anderen Forderung zeigten sich dagegen so große Abweichungen, daß die Methode als ungeeignet anzusehen ist.

Der Grund dafür ist, daß man bei jeder Messung wohl sehr große Forderungen an die genaue Bestimmung sowohl von Temperaturen als auch von Volumina stellen muß, von entscheidender Bedeutung aber sind doch die Adsorptionsphänomene, die sich bei niedrigem Druck stark zu erkennen geben. Diese Fehlerquelle habe ich nicht beseitigen können und meine Versuche scheinen mir gezeigt zu haben, daß sich das Gasthermometer nicht gut zu Temperaturmessungen eignet, wenn der Druck im Gefäße notwendigerweise sehr niedrig sein muß. Das Erwärmen des Thermometergefäßes und die Benutzung von Geräteglas verminderten die Fehlerquelle etwas, jedoch bei weitem nicht genügend.

Plan für die experimentelle Untersuchung

Die Methode, die ich für die endgültigen Messungsreihen angewendet habe, ist folgende.

Fig. 2 ist ein Hitzdrahtmanometer nach der früher[1]) beschriebenen Art. Durch eine Leitung, die aus ungleich weiten

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 83. S. 385, 1927.

Glasröhren zusammengesetzt ist, verbindet man das Manometer mit einem großen Glasgefäß, dessen Volumen V_0 gemessen ist. Die weitesten Röhren der Leitung haben einen Radius von etwa 1 mm. Die beiden Röhrenstücke, die in der Figur mit R bezeichnet sind, haben gleich große Radien

$$R = 0{,}099655 \text{ cm}$$

und die mit r bezeichneten beiden Röhrenstücke haben untereinander gleich große Radien, nämlich

$$r = 0{,}026845 \text{ cm}.$$

Diese vier Röhrenstücke waren so kreisförmig-zylindrisch, wie

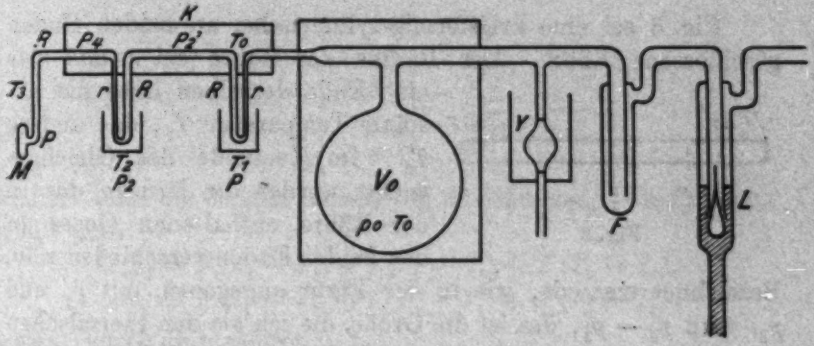


Fig. 2

sie sich in einer größeren Sammlung von Röhren finden ließen. Die oberen Verbindungsstellen der Röhren, die während der Versuche dieselbe Temperatur haben müssen, waren von einem recht großen Wasserbad K umgeben, das in einem viereckigen Kupferkasten enthalten war. Der Behälter mit dem Volumen V_0, etwa 1,2 Liter, war ebenfalls in einem Wasserbade angebracht, dessen Wände gut wärmeisolierend waren. V ist eine in einem Wasserbade angebrachte Glaspipette, das Eichgefäß, das durch die untere Röhre mit Quecksilber gefüllt und wieder entleert werden kann. Es dient zum Eichen des Hitzdrahtmanometers, sein Volumen zwischen den Marken wurde zu 8,8746 cm³ ausgemessen. F ist eine Falle, die während des Versuches ständig mit flüssiger Luft zu umgeben ist, und L ist ein Quecksilberverschluß mit einem Glasschwimmer, der den Apparat von dem

Pipettensystem absperren kann, das dazu dient, Gas bekannten Druckes in den Apparat einzuführen. Der Glasschwimmer schließt sehr effektiv das Eindringen des Quecksilberdampfes in den Apparat aus und die Röhre unter dem kleinen Eichgefäß ist sehr eng, so daß auch auf diesem Wege das Eindringen des Quecksilberdampfes minimal wird.

Bei den Messungen setzt man die beiden Verbindungsstellen zwischen den Röhren R und r jede in ihr Bad, deren Temperaturen entweder gemessen werden oder bekannt sind. Danach vertauscht man die beiden Bäder und nimmt eine neue Messung vor. Aus den beiden Messungen kann man die gesuchte Beziehung zwischen den beiden Drucken finden.

Fig. 3 sei eine kreisförmig-zylindrische, an beiden Enden geschlossene Röhre. Der Radius der Röhre sei r und das eine Ende derselben habe die absolute Temperatur T_1, das andere T_2. Im Zustande des Gleichgewichts werden die Drucke des in der Röhre enthaltenen Gases in den beiden Enden verschieden sein. Bezeichnet man sie, wie in der Figur angegeben, mit p_1 und p_2, wird $p_1 - p_2$, das ist die Größe, die ich als den thermischen Molekulardruck bezeichne, von Null verschieden sein, wenn $T_1 - T_2$ es ist.

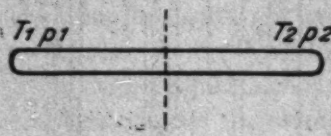


Fig. 3

Man kann im voraus wissen, daß der thermische Molekulardruck eine recht komplizierte Funktion der Temperatur, des Druckes und des Röhrenradius sein muß. Deshalb habe ich es als vorteilhaft angesehen, eine Reihe von Messungen mit so kleinen Temperaturunterschieden auszuführen, daß man mit genügender Annäherung bei allen Drucken $p_1 - p_2$ proportional $T_1 - T_2$ setzen kann. Für die Röhre mit dem Radius r setzen wir also $p_1 - p_2 = f(T_1 - T_2)$, und für die Röhre mit dem Radius R setzen wir $p_1 - p_2 = F(T_1 - T_2)$, indem wir voraussetzen, daß der mittlere Druck in den beiden Röhren annäherungsweise als gleich groß angesetzt werden kann.

Mit den in Fig. 2 angeführten Bezeichnungen für Drucke und Temperaturen kann man also folgende Reihe von Gleichungen ansetzen:

$$P_1 - p_0 = f(T_1 - T_0),$$
$$P_2' - P_1 = F(T_0 - T_1),$$
$$P_2 - P_2' = F(T_2 - T_0),$$
$$P_4 - P_2 = f(T_0 - T_2),$$
$$P - P_4 = F(T_3 - T_0).$$

Vertauscht man jetzt die Bäder, deren Temperaturen mit T_1 und T_2 bezeichnet sind, ändern sich überall die Drucke, ausgenommen im großen Behälter V_0, denn im Vergleich zu dessen Volumen können die übrigen Volumina vernachlässigt werden. Bezeichnet man die neuen Drucke mit p mit denselben Indizes, die vorher P hatte, erhält man jetzt folgende Reihe von Gleichungen:

$$p_1 - p_0 = f(T_2 - T_0),$$
$$p_2' - p_1 = F(T_0 - T_2),$$
$$p_2 - p_2' = F(T_1 - T_0),$$
$$p_4 - p_2 = f(T_0 - T_1),$$
$$p - p_4 = F(T_3 - T_0).$$

Addiert man die beiden Reihen von Gleichungen, jede für sich, erhält man

$$P - p_0 = F(T_2 - T_1) + f(T_1 - T_2) + F(T_3 - T_0),$$
$$p - p_0 = F(T_1 - T_2) + f(T_2 - T_1) + F(T_3 - T_0),$$

woraus durch Subtraktion:

$$\tfrac{1}{2}(P - p) = (f - F)(T_1 - T_2)$$

und folglich, indem $\frac{1}{2}(P - p)$ mit Δp und $T_1 - T_2$ mit ΔT bezeichnet werden,

$$f - F = \frac{\Delta p}{\Delta T}.$$

Die Größe f kann auch charakterisiert werden als dp/dT in der Röhre, die den Radius r hat, wogegen F gleich dp/dT in der Röhre mit dem Radius R ist, vorausgesetzt, daß der Druck fast der gleiche in beiden Röhren ist.

Bei der besprochenen Reihe von Versuchen, bei denen f und F bestimmt wurden, wurde die Temperatur ($T_0 - 273°$) in den Wasserbädern auf 20° C gehalten. T_1 war die Temperatur des Eispunktes, da das Bad aus geschabtem Eis in einem Vakuumgefäß bestand. T_2 wurde mittels eines Wasserbades, worin durch einen Luftstrom ständige Umrührung stattfand, 40° höher gehalten, während der Wärmeverlust an die Um-

gebung durch elektrische Erwärmung kompensiert wurde. Die Temperatur dieses Bades las man an einem in $^1/_{10}$ Grad eingeteilten Quecksilberthermometer ab, das, um unter dem Kupferkasten K Platz zu haben, winkelförmig gebogen war. Die beiden Bäder waren auf ein drehbares Stativ gesetzt, damit man sie schnell und bequem vertauschen konnte.

Die Temperatur des Manometers war immer die des Eispunktes, wie man aber ersieht, finden sich weder diese Temperatur noch das T_0 der Wasserbäder in der Gleichung, aus der $f - F$ bestimmt wird. Außerdem bietet die Methode noch den Vorteil, daß man bei dem Umtausch die Größe der Volumina, deren Temperatur wechselt, nicht verändert und so Druckänderungen vermeidet, die durch die Gay-Lussacsche Wärmeausdehnung entstehen. Schließlich, und das ist das Wesentliche, werden hier die Größen der Glasoberflächen, die Temperaturveränderungen erleiden, auf ein Minimum von etwa 8 cm³ beschränkt. Die Temperaturveränderungen verursachen ja nämlich nur in den verhältnismäßig engen und kurzen Stücken der Röhren die lästigen Adsorptionserscheinungen.

Beispiel zur Ausführung einer Messung

Sämtliche Messungen wurden im wesentlichen auf gleiche Weise ausgeführt, so daß hier nur eine einzelne, die willkürlich aus dem ganzen Journalmaterial gewählt wurde, dargestellt sei.

Der ganze Apparat mit dem Pipettensystem und dem Quecksilbermanometer wurde mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe ausgepumpt. Zwischen diese und den Apparat war eine Falle eingeschaltet, die in flüssiger Luft abgekühlt wurde. Sobald der Apparat nach kurzer Zeit des Pumpens fast luftleer war, wurden außen um jede der Röhrenkrümmungen unter dem Kupferkasten elektrische Heizspulen angebracht. Diese Röhren wurden dadurch ausgebacken, da sie auf einer Temperatur von etwa 330° C im Laufe von 10—12 Stunden gehalten wurden, während die Pumpe ab und zu in Tätigkeit war. Dieses Ausbacken bezweckt die Verminderung der schädlichen Adsorptionserscheinungen, was zwar einigermaßen, leider aber nicht vollständig glückte. Die verwendeten Röhren waren aus gutem Thüringer Glas, nachdem Versuche mit Geräteglas und

Pyrexglas gezeigt hatten, daß diese Glassorten keine so wesentlichen Vorteile darboten, daß sich ihre Verwendung gelohnt hätte.

Nach vollzogenem Ausbacken und Auspumpen, was man am Hitzdrahtmanometer und in einzelnen Fällen an einem absoluten Manometer verfolgt, wurde Wasserstoff in den Apparat eingeführt. Dieser Wasserstoff wurde einem eisernen Behälter entnommen und hatte sich bei einer Probe als genügend rein erwiesen. Er wurde beim Durchgang durch eine in flüssiger Luft gekühlte Falle getrocknet. Das Einströmen konnte so fein reguliert werden, daß man im Quecksilbermanometer den gewünschten Druck mit großer Annäherung herstellen konnte. Bei dem hier zu besprechenden Versuch war der am Quecksilbermanometer abgelesene Druck 21,514 cm Quecksilberdruck bei 20°. Durch das Pipettensystem wurde ein Bruchteil davon dem Apparat zugeführt, indem man die Falle F (Fig. 2) mit flüssiger Luft umgeben hatte. Aus den bekannten Volumina des Pipettensystems sowie des Apparates ermittelte man den Druck 718,6 Bar im Apparat. Der Quecksilberverschluß L (Fig. 2) wurde geschlossen und beide Röhrenkrümmungen wurden mit einem Wasserbad von 20° C umgeben.

Der Widerstand des Manometers war bei 0° 743,3 Ohm. Die Widerstandmeßbrücke wurde so eingestellt, daß ihr Galvanometer stromfrei sein würde, wenn man den Faden so sehr erwärmte, daß sein Widerstand 900 Ohm werden würde. Die mittlere Temperatur des Fadens ist in dem Fall etwa 60° C. Dem Kompensationsapparat, dessen gesamter Widerstand 11 000 Ohm ist, wurde ein Widerstand von 310 Ohm parallel geschaltet, um eine passende, große Kompensationsablesung (zwischen 9000 und 10 000 Ohm) zu erhalten, was für die Interpolation von Bedeutung ist, die bei der Messung desjenigen Galvanometerausschlages ausgeführt wird, der eine Veränderung von 1 Ohm an der Kompensationseinstellung verursacht. In der folgenden Tabelle ist unter Zeit der Zeitpunkt für die Ausführung der Messung angegeben, in den beiden nächsten Spalten sind die Temperaturen t_1 und t_2 in Celsius in den Bädern, welche die Röhrenbiegungen umgeben, angeführt. Unter Komp. sind schließlich die Kompensationsablesungen verzeichnet:

Zeit	t_1	t_2	Komp.
$11^h\,45$	20°	20°	9656,97
57	40,63°	0°	9745,47
$12^h\,10$	0°	40,40°	9568,88
23	40,58°	0°	9745,10
35	20°	20°	9656,32
47	0°	40,54°	9568,60
59	40,40°	0°	9744,32
$1^h\,11$	0°	40,20°	9568,92
24	20°	20°	9655,14

Aus dieser Reihe ersieht man, daß die Messungen mit beinahe konstanten zeitlichen Zwischenräumen vorgenommen sind. Das ist mit Rücksicht auf die Adsorptionswirkungen angestrebt worden. Zwischen die eigentlichen Messungen sind solche eingeschoben, bei denen dieselbe Temperatur 20° an beiden Röhrenbiegungen war, um die langsam stattfindenden Druckänderungen im Apparat zu verfolgen. Deren Wirkung suchte man im übrigen soweit möglich dadurch zu eliminieren, daß man, wie die Tabelle zeigt, die Messungen zu je drei und drei gruppierte. Die Tabelle wurde durch leichtverständliche Mittelwertbildung auf folgende zwei reduziert:

t_1	t_2	Komp.	Δ Komp. = $\text{Komp.}_{t_1 t_2} - \text{Komp.}_{20,20}$	$\frac{\Delta\,\text{Komp.}}{t_1 - t_2}$	Mittelwert $\frac{\Delta\,\text{Komp.}}{t_1 - t_2}$
20°	20°	9656,65			
40,61°	0°	9745,29	+ 88,64	2,1827	2,1776
0°	40,40°	9568,88	− 87,77	2,1725	
20°	20°	9655,73			
40,40°	0°	9744,32	+ 88,59	2,1928	2,1736
0°	40,37°	9568,76	− 86,97	2,1543	

Die beiden voneinander unabhängigen Messungen, die übrigens fast unabhängig von den Messungen bei 20° sind, haben also folgende Werte für $\frac{\Delta\,\text{Komp.}}{t_1 - t_2}$ 2,1776 und 2,1736 ergeben, und da $t_1 - t_2$ mit ΔT bezeichnet wird, der Mittelwert

$$\frac{\Delta\,\text{Komp.}}{\Delta T} = 2{,}1756 = \text{Messung}.$$

In unmittelbarem Anschluß an diese Messungen wurden Eichungen vorgenommen, in der Regel zwei, die eine bevor, die

andere nachdem die Umtauschmessungen stattgefunden hatten. Bei den Eichmessungen wurden beide Röhrenkrümmungen auf der gleichen Temperatur etwa 20° gehalten, indem man sie in ein gemeinsames großes Wasserbad setzte. Im Anschluß an die vorher erwähnten Messungen wurden folgende Messungen angestellt, wobei das Eichgefäß Y (Fig. 2) teils leer, teils mit Quecksilber gefüllt war.

	Komp.	Komp. (leer—gefüllt)	Mittelwert d Komp.
Y leer	9655,14		
Y gefüllt	9622,79	32,28	
Y leer	9655,00		32,30 = Eichung
Y leer	9650,49		
Y gefüllt	9618,04	32,32	
Y leer	9650,22		

Die in dieser Weise hervorgerufene Kompensationsänderung d Komp. = 32,30 = Eichung ist dadurch verursacht, daß das Volumen $V = 1219{,}04 + 8{,}8746$ cm³ des ganzen Apparats um das Volumen $\Delta v = 8{,}8746$ cm³ des Eichgefäßes vermindert worden ist. Diese Verminderung des Volumens ruft einen Druckzuwachs dp hervor, der, wenn man den Druck im Apparat mit p bezeichnet, bestimmt ist durch

$$\frac{dp}{p} = \frac{8{,}8746}{1219{,}04} = 0{,}007280.$$

Da man hier, wo die relativen Veränderungen so gering sind, die Kompensationsänderungen den Druckänderungen proportional setzen kann, erhält man also

$$\frac{\Delta p}{dp} = \frac{\Delta \text{Komp.}}{d\,\text{Komp.}} = \Delta T \cdot \frac{\text{Messung}}{\text{Eichung}}$$

und demzufolge

$$10^4 \frac{\Delta p}{p\,\Delta T} = 72{,}80 \frac{\text{Messung}}{\text{Eichung}} = 4{,}904.$$

Eine solche Bestimmung wurde bei 11 verschiedenen Drucken p, die annähernd eine Quotientenreihe bildeten, ausgeführt, wobei 19082 Bar der höchste, 27,15 der niedrigste Druck war, während der Quotient gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis zwischen den Radien der beiden im Apparat benutzten Röhren war. Den Wiederholungen, die un-

mittelbar aufeinander folgten, nach zu urteilen, beträgt die Unsicherheit in den ermittelten Werten nur wenige Promille, wie wir aber später sehen werden, ist jedoch die wirkliche Unsicherheit mehrfach größer, besonders bei den niedrigen Drucken.

Ergebnisse der Messungen und ihre vorläufige Behandlung

Die mit dem Temperaturintervall 0° und 40° C ausgeführten Messungen bei verschiedenen Drucken p' ergaben für $10^4 \frac{\Delta p'}{p' \Delta T}$ folgende Werte

Nummer n =	0	1	2	3	4	5
p' Bar =	19082	9920	5142	2705	1388,9	718,6
$10^4 \frac{\Delta p'}{p' \Delta T}$ =	0,0790	0,2528	0,7456	1,648	3,314	4,904

Nummer n =	6	7	8	9	10
p' Bar =	373,5	193,2	100,76	52,22	27,15
$10^4 \frac{\Delta p'}{p' \Delta T}$ =	5,424	4,719	3,481	2,542	1,786

Die gemessenen Werte für p' stimmen sehr genau mit den Drucken, die aus der Formel $p = p_0 (r/R)^{n/2}$ berechnet werden, so daß man mit großer Sicherheit Interpolationen vornehmen kann, welche die Größe von $10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$ für die in der Quotientenreihe angeführten Drucke p ergeben. Die interpolierten Werte sind in folgender Tabelle zusammen mit einigen anderen, später zu besprechenden Größen aufgeführt.

p Bar	$10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$	$10^4 \frac{f}{p}$	$\frac{1}{u} = 2T \frac{f}{p}$
19082	0,0790	0,0857	0,00502
9904	0,2537	0,2774	0,01626
5140	0,7464	0,8321	0,04878
2668	1,678	1,955	0,1146
1385	3,323	4,155	0,2436
718,7	4,904	6,859	0,4021
373,0	5,422	9,577	0,5614
193,6	4,724	11,583	0,6790
100,5	3,474	13,051	0,7650
52,15	2,542	14,125	0,8280
27,07	1,782	14,833	0,8695

Zur weiteren Behandlung der Beobachtungsreihe sei daran erinnert, daß wir für eine Röhre mit dem Radius r, in der sich im Zustande des Gleichgewichts der Druckgradient dp findet, der von einem Temperaturgradienten dT herrührt, $dp/dT = f$, während wir für die weite Röhre mit dem Radius R $dp/dT = F$ setzten. Zudem wurde nachgewiesen, daß

$$f - F = \frac{\Delta p}{\Delta T} \quad \text{oder} \quad 10^4 \frac{f}{p} - 10^4 \frac{F}{p} = 10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$$

ist, wobei Δp und ΔT eben die Größen sind, die mit der gleichen Bezeichnung in die Tabellenwerte für $10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$ eingehen.

Man kann also $f - F$ als die bei verschiedenem Druck beobachtete Größe betrachten. Die Aufgabe ist nun, sowohl f als auch F aus den beobachteten Differenzen zu ermitteln, was durch theoretische Betrachtungen, deren Haltbarkeit durch frühere Versuche erwiesen ist, geschehen kann.

Für eine Röhre mit dem Radius r habe ich früher[1]) einen Ausdruck für f oder dp/dT gefunden, der mit Einsetzung der Konstanten ergibt:

$$f = \frac{0{,}02996}{r + 0{,}01191\, r^2 p}.$$

Ersetzt man in diesem Ausdruck r mit R, erhält man F, und aus den so ermittelten Werten berechnet man $10^4 f/p$ und $10^4 F/p$, daraus wieder $10^4 f/p - 10^4 F/p$, was einen vorläufig berechneten Wert für $10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$ ergibt. Vergleicht man die so berechneten Werte für $10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$ mit den beobachteten, findet man, was die größten Drucke betrifft, Abweichungen, die nicht mehr als 5 Proz. der Werte betragen. Für den Druck 19082 Bar wird $10^4 F/p = 0{,}0067$ berechnet und für den Druck 9904 Bar berechnet man $10^4 F/p = 0{,}0237$. Hat man $10^4 \frac{f}{p} - 10^4 \frac{F}{p} = 10^4 \frac{\Delta p}{p \Delta T}$, findet man durch Addition der berechneten Werte $10^4 \frac{F}{p}$ mit den für $10^4 \frac{p \Delta}{p \Delta T}$ beobachteten für die Drucke

---

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 33. S. 1444 1910.

19082 Bar ist $10^4 f/p = 0{,}0857$
und für 9904 „ „ $10^4 f/p = 0{,}2774$.

Diese Werte sind in die Tabelle eingetragen und mit ihrer Hilfe werden die übrigen für $10^4 f/p$ angeführten Werte ausgerechnet.

Bei dieser Berechnung wird angenommen, daß f/p beim Druck 19082 gleich F/p beim Druck $19082 \cdot r/R$, d. h. beim Druck 5140 ist, für welchen man eine Beobachtung von $10^4 f/p - 10^4 F/p$ hat. Zu dieser Beobachtung, dem 0,7464 der Tabelle, braucht man also nur 0,0857 zu addieren, um $10^4 f/p$, für den Druck 5140, zu finden. So fährt man die ganze Tabelle hindurch fort und findet somit zu jedem Druck den dazugehörigen Wert für $10^4 f/p$. Mit Rücksicht auf die folgenden Berechnungen und Betrachtungen bildet man die nächste Reihe der Tabelle $\frac{1}{u} = 2T \cdot f/p$, wobei T die mittlere Temperatur 293,1° ist, bei der die Messungen stattfanden. Die so berechneten Größen $1/u$ geben an, wie groß die Wirkungen des thermischen Molekulardruckes in der Röhre mit dem gegebenen Radius sind.

Daß das angewandte Verfahren berechtigt ist, wird, was die großen Drucke betrifft, durch die Formel

$$f = \frac{0{,}02996}{r + 0{,}01191 r^2 p}$$

angedeutet.

Für eine Röhre mit dem Radius r und dem Druck p und für eine andere mit dem Radius R und dem Druck P hat man also

$$\frac{f}{p} = \frac{0{,}02996}{rp + 0{,}01191 (rp)^2} \quad \text{und} \quad \frac{F}{P} = \frac{0{,}02996}{RP + 0{,}01191 (RP)^2}.$$

Hieraus ersieht man, daß $\frac{f}{p} = \frac{F}{P}$, wenn $rp = RP$, was eben bei der Berechnung angenommen wurde.

Daß im übrigen das Verfahren bei allen Drucken berechtigt ist, ersieht man aus folgender Betrachtung. Betrachten wir eine geschlossene, kreisförmig-zylindrische Röhre, die ein Gas mit dem Druck p enthält und an beiden Enden verschiedene Temperatur hat, wollen wir davon ausgehen, daß dann der Druckunterschied, der im Zustande des Gleichgewichts zwischen den Enden vorhanden ist, von den Temperaturen der Enden abhängt, aber davon unabhängig sein wird, wie die Temperatur

sich von einem Ende zum anderen ändert. Hieraus folgt, wenn auf der Strecke dl in der Röhre eine Temperaturerhöhung dT vorhanden ist, daß diese einen Druckzuwachs dp verursacht, der von dl unabhängig, wohl aber durch andere Größen bestimmt ist. Welche diese sind, kann man durch die Betrachtung der Größe $\frac{dp/p}{dT/T}$ erkennen. Diese Größe ist sowohl von den Dimensionen der Röhre als auch von den physikalischen Eigenschaften des Gases abhängig. Da die Dimensionen der Röhre nur Länge und Radius umfassen, und die Länge, wie eben erwähnt, ohne Einfluß auf dp/dT ist, bleibt als einzige Röhrendimension, von der dp/dT eine Funktion sein kann und muß, der Radius r übrig. Wir können also $\frac{dp/p}{dT/T} = \Phi$ (r, die physikalischen Eigenschaften des Gases) setzen. Da $\frac{dp/p}{dT/T}$ eine reine Zahl ist, müssen die physikalischen Eigenschaften des Gases, die eingehen können, nur durch eine Länge L gegeben sein, so daß man setzen kann

$$\frac{dp/p}{dT/T} = \Phi\left(\frac{r}{L}\right) \quad \text{oder} \quad 2T\frac{f}{p} = 2\Phi\left(\frac{r}{L}\right).$$

Hat man eine Reihe von Röhren mit verschiedenen Radien, und nimmt man an, daß sie alle gleiche Temperatur haben, und alle Wasserstoff enthalten, wird ihre Wasserstoffüllung durch die Röhrendimensionen und die mittlere Weglänge des Wasserstoffes λ vollkommen bestimmt sein. Die Größe L in obiger Formel muß daher mit λ identisch (oder proportional) sein. Erinnert man sich jetzt, daß man $p\lambda = \lambda_1$ hat, wird $\frac{r}{L} = \frac{rp}{\lambda_1}$ und folglich $\frac{f}{p} = \frac{1}{T}\Phi\left(\frac{rp}{\lambda_1}\right)$. Hier ist λ_1 die mittlere Weglänge des Wasserstoffes beim Druck 1 Bar und der Temperatur T, d. h. unabhängig von r und p; der Ausdruck zeigt also, sofern man r und p in der Weise variiert, daß ihr Produkt immer konstant bleibt, daß dann f/p bei konstanter Temperatur unverändert bleiben wird. Darauf sind, wie gesagt, die vorgenommenen Rechnungen basiert, im übrigen ist es aber von Wichtigkeit, bei der Aufstellung von Ausdrücken für den thermischen Molekulardruck die Form einzuhalten:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T}\Phi\left(\frac{r}{\lambda}\right).$$

Die in der Tabelle angeführte Größe

$$\frac{1}{u} = 2T\frac{f}{p} = 2T\frac{1}{p}\cdot\frac{dp}{pT}$$

ist also eine Funktion von r/λ allein, und die nächste Aufgabe wird sein, einen Ausdruck für diese Funktion zu finden. Zur Lösung dieser Aufgabe sei daran erinnert, daß die in der Tabelle ermittelten Werte für $1/u$ sukzessiv berechnet wurden, so daß eine Ungenauigkeit in einer der Messungen bei hohen Drucken bei allen niedrigeren Drucken wiederkehrt. Für diese summieren sich also sämtliche Fehler. Dieser ungünstige Umstand läßt sich indessen völlig vermeiden, was im folgenden gezeigt werden soll.

Theoretische Betrachtungen bei der Aufstellung einer Formel für den thermischen Molekulardruck

Für den Fall, daß r/λ gegen 1 klein ist, habe ich früher[1]) die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{1+\frac{2r}{\lambda}}\cdot\frac{d\bar{c}}{\bar{c}}$$

aufgestellt. Da $\frac{d\bar{c}}{\bar{c}} = \frac{dT}{2T}$ ist, wird der Ausdruck in

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{1+2\frac{r}{\lambda}}\,\frac{dT}{2T}$$

umgeformt. Für die Richtigkeit dieses Ausdrucks habe ich früher a. a. O. eine Begründung zu geben versucht. Diese erscheint mir jetzt nicht beweiskräftig, weshalb ich bis auf weiteres den im Nenner vorkommenden Faktor 2 mit einem unbekannten Faktor ersetzen will. In allen Fällen, wo r gegen λ nicht zu vernachlässigen ist, werden im Zustande des Gleichgewichtes in der Röhre Strömungen sein. Eine Strömung vom kalten zum warmen Ende an den Wänden der Röhre entlang bewirkt, daß der Druck im warmen Ende größer als im kalten ist und dieser Druckgradient bewirkt eine Strömung vom warmen zum kalten Ende die Achse der Röhre entlang.

Für die Bewegungsgröße M, die jede Oberflächeneinheit in jeder Sekunde empfängt, weil die Geschwindigkeit der

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 31. S. 223. 1910.

Moleküle $\bar{c}$ durch die Röhre hindurch sich ändert, habe ich früher[1]) einen Ausdruck aufgestellt, der mit geringer Umschreibung lautet

$$M = -\frac{3\pi}{128} p \varrho_1 \bar{c} \lambda \frac{d\bar{c}}{dl} k_1,$$

wobei ϱ_1 das spezifische Gewicht des Gases beim Druck 1 Bar und der Temperatur T bezeichnet, und dl ein Element der Röhrenlänge angibt. k_1 ist eine Größe, die bei sehr kleinen Werten von r/λ gleich 1 gesetzt werden kann und die mit zunehmenden Werten von r/λ bis zu einem Grenzwert wächst, der früheren Messungen zufolge zwischen 2 und 3 liegt.

Da

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\varrho_1}} \quad \text{und} \quad \frac{d\bar{c}}{\bar{c}} = \frac{dT}{2T},$$

wird

$$M = -\frac{3}{32} p \lambda \frac{1}{T} \frac{dT}{dl} \cdot k_1.$$

Für die Bewegungsgröße B, die jede Oberflächeneinheit in jeder Sekunde empfängt, wenn der Druckgradient $\frac{dp}{dl}$ eine Strömung bei konstanter Temperatur hervorruft, ergeben Berechnung und Versuch

$$B = \frac{3 \cdot 0{,}81}{32} \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{\sqrt{\varrho_1}}{\eta} r^2 p \frac{dp}{dl},$$

wobei η den inneren Reibungskoeffizienten bezeichnet, der durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{1}{0{,}49} \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{\eta}{p\sqrt{\varrho_1}}$$

mit λ verbunden ist, so daß

$$B = \frac{3\pi}{256} \cdot \frac{0{,}81}{0{,}49} \frac{r^2}{\lambda} \frac{dp}{dl}.$$

Sind gleichzeitig Temperaturgradient und Strömung vorhanden, empfängt jede Längeneinheit der Röhre die Bewegungsgröße $2\pi r(M+B)$, so daß die Gleichgewichtsbedingung wird

$$2\pi r(M+B) + \pi r^2 \frac{dp}{dl} = 0,$$

---

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 31. S. 214. 1910.

woraus man durch Einsetzen von M und B erhält

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{\frac{8}{3}\frac{1}{k_1}\frac{r}{\lambda} + \frac{\pi}{16}\frac{0{,}81}{0{,}49}\frac{1}{k_1}\frac{r^2}{\lambda^2}} \frac{p}{2T}.$$

Bei einer früheren[1]) Reihe von Versuchen habe ich gezeigt, daß dieser Ausdruck als richtig anzusehen ist, wenn r/λ groß ist.

Ein Ausdruck dieser Form und der für kleine Werte von r/λ angeführte Ausdruck lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{\left(1 + a'\frac{r}{\lambda}\right)^2} \frac{p}{2T},$$

wo man erwarten wird, daß a' für kleine Werte von r/λ von der Größenordnung 1 sein wird. Setzt man nämlich $a' = 1$, wird der Ausdruck mit dem vorhergenannten

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{1 + 2\frac{r}{\lambda}} \frac{p}{2T}$$

identisch.

Vergleicht man die a' enthaltende Gleichung mit derjenigen, in der k_1 eingeht, muß man erwarten, daß a' mit zunehmenden Werten von r/λ abnehmen wird. Ein Ausdruck, der dieser Forderung genügt, ist folgender:

$$a' = a\frac{1 + b\frac{r}{\lambda}}{1 + c\frac{r}{\lambda}},$$

wobei $b < c$ ist.

Setzt man diesen Wert für a' ein, erhält man folgende allgemeine Formel für den thermischen Molekulardruck

$$(1) \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{\left(1 + a\frac{r}{\lambda}\frac{1 + b\frac{r}{\lambda}}{1 + c\frac{r}{\lambda}}\right)^2} \frac{p}{2T}.$$

Die mittlere Weglänge λ ist indessen eine Funktion von p und T. Man hat $\lambda p = \lambda_1$, wobei λ_1 die mittlere Weglänge

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 33. S. 1435. 1910.

beim Druck 1 Bar und der Temperatur T ist. Für das Temperaturintervall, in dem meine Messungen ausgeführt sind, wird die Temperaturabhängigkeit des inneren Reibungskoeffizienten für den Wasserstoff durch die Formel:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{273}\right)^{0{,}682}$$

gegeben sein, und da

$$\lambda p = \frac{1}{0{,}49}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\,\frac{\eta}{\sqrt{\varrho_1}} = \frac{1}{0{,}49}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\,\frac{\eta}{\sqrt{\varrho_0}}\left(\frac{T}{273}\right)^{1/2}$$

ist, wobei ϱ_0 das spezifische Gewicht des Wasserstoffes beim Druck 1 Bar und dem Eispunkt ($T = 273°$) ist, erhält man

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{p}{\frac{1}{0{,}49}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\,\frac{\eta_0}{\sqrt{\varrho_0}}\left(\frac{T}{273}\right)^{1{,}182}}.$$

Setzt man für Wasserstoff $\frac{\eta_0}{\sqrt{\varrho_0}} = 8{,}933$, wird

$$\frac{1}{\lambda} = 0{,}08753\, p \left(\frac{273}{T}\right)^{1{,}182}.$$

Bestimmung der Konstanten in der allgemeinen Formel für den thermischen Molekulardruck

Nachdem ich verschiedene Formeln untersucht habe, bin ich bei der angeführten (1) stehen geblieben als derjenigen, welche mit den wenigsten Konstanten am besten zu dem Versuchsmaterial bei der mittleren Temperatur 20,1° C stimmt.

In Erinnerung daran, daß wir bei der Besprechung der Messungsergebnisse

$$2T\frac{f}{p} = 2T\frac{dp}{p\,dT} = \frac{1}{u}$$

gesetzt haben, wird man infolge der Formel (1) setzen können:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{u}\,\frac{p}{2T},$$

wobei

$$u = \left(1 + a\frac{r}{\lambda}\,\frac{1 + b\frac{r}{\lambda}}{1 + c\frac{r}{\lambda}}\right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{r}{\lambda} = 0{,}08753\, p\, r \left(\frac{273}{T}\right)^{1{,}182}.$$

Durch Differenzbildung in der Tabelle, die $1/u$ als Funktion von p und somit von r/λ enthalten, wurden folgende vor-

läufige Werte für die Konstanten $a = 2{,}212$, $b = 2{,}85$, $c = 20{,}0$ gefunden. Diese Konstanten, von denen zu erwarten ist, daß sie mit den durch Anhäufung und durch Anwendung älterer und unsicherer Beobachtungen eingeführten Fehlern behaftet sind, müssen nun verbessert werden, indem man die erwähnten Fehlerquellen vermeidet. Das geschieht, indem man auf die direkt beobachteten Werte $10^4 \frac{\Delta T}{p \Delta T}$, die in der Tabelle angeführt sind, zurückgeht. Aus dieser Reihe bildet man durch Multiplikation mit $10^{-4} 2T$ eine neue, wobei T = mittlere Temperatur = 293,1°, ist. Dadurch erhält man einen Wert für $2T \frac{\Delta p}{p \Delta T}$, der als die bei jedem einzelnen Druck beobachtete Größe angesehen wird.

Bildet man U aus u, indem man r mit R ersetzt, hat man

$$2T \frac{\Delta p}{p \Delta T} = \frac{1}{u} - \frac{1}{U},$$

also eine Gleichung für jede Beobachtung der Tabelle. Aus diesen Gleichungen wurden a, b und c durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wobei

$$a = 2{,}46 \qquad b = 3{,}15 \qquad c = 24{,}6$$

gefunden wurden. Bei dieser Berechnung wurde vorausgesetzt, daß alle Messungen von $2T \frac{\Delta p}{p \Delta T}$ mit gleicher Genauigkeit ausgeführt sind, so daß die auftretenden systematischen Fehler in die Konstanten eingehen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist also, daß der Molekulardruck in einer kreisförmig-zylindrischen Röhre vom Radius r durch

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{\left(1 + 2{,}46 \frac{r}{\lambda} \frac{1 + 3{,}15 \frac{r}{\lambda}}{1 + 24{,}6 \frac{r}{\lambda}}\right)^2} \cdot \frac{p}{2T}$$

ausgedrückt werden kann, indem man für Wasserstoff hat:

$$\frac{1}{\lambda} = 0{,}08753\, p \left(\frac{278}{T}\right)^{1{,}182}.$$

Für den Fall, daß man so große Temperaturdifferenzen hat, daß die Differentialformel nicht direkt angewendet werden

kann, muß man eine Integration vornehmen. Die letzte Gleichung ergibt

$$\frac{dp}{p} = 1{,}182\,\frac{dT}{T} - \frac{d\lambda}{\lambda},$$

was in die vorletzte eingesetzt, zu dem folgenden Ausdruck führt

$$\frac{dT}{2T} = \frac{d\lambda}{\lambda}\,\frac{1}{2{,}364 - \frac{1}{u}}.$$

Setzt man hierin den ermittelten Wert für u ein, entsteht eine Gleichung, die sich leicht integrieren läßt. Eine solche Integration, die innerhalb der Grenzen $293^0 \pm 20^0$ ausgeführt ist, erwies die volle Berechtigung, die Differentialformel ohne Integration innerhalb dieser Grenzen anzuwenden.

Zum Zwecke einer Untersuchung, wie die Versuchsergebnisse durch die angegebene Differentialformel mit den ermittelten Konstanten sich wiedergeben lassen, ist folgende Tabelle berechnet:

p	r/λ	$2T\frac{\Delta p}{p\,\Delta T}$		
Bar	bei 20° C	beobachtet	berechnet	beob.-berechnet
19082	41,22	0,00463	0,00464	− 0,00001
9904	21,39	0,01486	0,01486	0,00000
5140	11,103	0,0437	0,0425	+ 0,0012
2668	5,763	0,0986	0,1024	− 0,0038
1385	2,991	0,195	0,196	− 0,001
718,7	1,552	0,287	0,285	+ 0,002
373,0	0,8057	0,318	0,317	+ 0,001
193,6	0,4182	0,276	0,278	− 0,002
100,5	0,2170	0,204	0,207	− 0,003
52,15	0,1126	0,149	0,146	+ 0,003
27,07	0,0585	0,105	0,107	− 0,002

Aus obiger Tabelle ersieht man, daß die allgemeine Formel die Versuchsergebnisse des benutzten Gebietes ganz gut ausdrückt. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten sind von der Größenordnung 1 Proz. der beobachteten Werte, mit Ausnahme der beim Druck 2668 Bar angestellten Beobachtung, wo der Unterschied 4 Proz. beträgt. Das kann möglicherweise auf einer unrichtigen Bestimmung des Druckes beruhen. Das wird durch folgendes bestätigt.

Da es von Interesse sein würde, andere Temperaturgebiete zu untersuchen, wurden zugleich mit den Versuchen zwischen 0° und 40° zwei andere Versuchsreihen bei denselben Drucken ausgeführt. Bei der einen von diesen benutzte man ein Bad mit geschabtem Eis und eins mit einer Mischung von Kohlensäureschnee und Äther. Die Temperatur dieser Mischung war −78,5° C. In der anderen Versuchsreihe benutzte man flüssige Luft für das eine Bad, das andere war wiederum eine Mischung von Kohlensäureschnee und Äther. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde mittels der üblichen kleinen Schwimmer bestimmt. Bei diesen beiden Messungsreihen bestimmte man wieder die in den folgenden Tabellen angeführte Größe $2T\frac{\Delta p}{p\,\Delta T}\cdot\frac{1}{u}-\frac{1}{U}$ wurde durch Integration zum Vergleich mit der aufgestellten allgemeinen Formel berechnet und das Ergebnis von den für $2T\frac{\Delta p}{p\,\Delta T}$ beobachteten Werten abgezogen. In den Tabellen sind zudem die mittlere Temperatur T (absolut) der benutzten Bäder, sowie die aus p und T für r/λ berechneten Werte angegeben.

	$T = 233{,}75°$ Eis und Kohlensäureschnee			$T = 188{,}3°$ Kohlensäureschnee u. fl. Luft		
p	r/λ	$2T\frac{\Delta p}{p\,\Delta T}$	beob.-berechnet	r/λ	$2T\frac{\Delta p}{p\,\Delta T}$	beob.-berechnet
19082	53,87	0,0031	+0,0003	100,18	0,0010	+ 0,0002
9920	28,00	0,0093	0,0000	52,08	0,0031	+ 0,0001
5142	14,52	0,0288	+0,0007	27,00	0,0098	− 0,0001
2705	7,636	0,067	−0,005	14,20	0,025	− 0,003
1389	3,921	0,153	−0,001	7,292	0,071	− 0,004
718,6	2,029	0,255	+0,004	3,773	0,151	− 0,007
373,5	1,054	0,313	+0,004	1,961	0,254	+ 0,001
193,2	0,5454	0,293	+0,001	1,014	0,301	0,000
100,8	0,2844	0,227	−0,001	0,529	0,274	− 0,002
52,22	0,1474	0,170	+0,009	0,274	0,217	− 0,005
27,15	0,0766	0,117	+0,001	0,143	0,157	+ 0,008

Die Abweichungen der beobachteten Werte von den berechneten sind nicht größer, als man billigerweise erwarten konnte. Ein systematischer Gang in den Abweichungen tritt nur in der Reihe mit Kohlensäureschnee und flüssiger Luft hervor; er ist nicht so ausgeprägt, daß er zu einer Änderung der Konstanten in der allgemeinen Formel berechtigen kann.

Die größte relative Abweichung der beobachteten Werte von den berechneten ist in beiden Reihen beim Druck 2705 Bar vorhanden, d. h. bei demselben Druck, bei dem man die größte Abweichung in der Reihe 40° — Eis fand. Das kann darauf hindeuten, daß bei der Druckbestimmung ein Fehler unterlaufen ist, der jedoch nicht so hervortretend ist, daß man sich berechtigt glaubt, die Beobachtung bei diesem Druck fortzulassen.

Zum Zwecke der Untersuchung des thermischen Molekulardruckes bei höheren Temperaturen wurde eine Reihe von Versuchen bei einer mittleren Temperatur von etwa 260 °C angestellt. Die für $2T\frac{\Delta p}{p\Delta T}$ beobachteten Werte erwiesen sich hier als um etwa 10 Proz. kleiner als die aus der angegebenen Formel berechneten Werte. Für Drucke, größer als 1000 Bar, beruht diese fehlende Übereinstimmung hauptsächlich darauf, daß die durch die Formel $\eta = \eta_0 (T/273)^{0{,}682}$ gegebene Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen nicht gilt. Der von Breitenbach[1]) statt 0,682 angegebene Exponent 0,5832 würde eine wesentlich bessere Übereinstimmung ergeben. Bei niedrigeren Drucken wird eine solche Änderung des Exponenten jedoch die berechneten Werte nicht wesentlich ändern. Man könnte so vermuten, daß die lästigen Adsorptionsphänomene bei hohen Temperaturen größeren Einfluß haben als bei niedrigen, da die Adsorptionsprozesse im ersten Falle schneller verlaufen.

Im Vorhergehenden wurde erwähnt, daß ich beim Aufstellen der allgemeinen, empirischen Differentialformel den theoretischen Ausdruck

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{1 + 2\frac{r}{\lambda}} \frac{p}{2T}$$

benutzt habe. Von diesem Ausdruck nahm ich an, daß er für den Fall gilt, daß r sehr klein, aber gegen 1 nicht zu vernachlässigen ist. Für diesen Fall gibt die empirische Formel

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{1 + 2a\frac{r}{\lambda}} \frac{p}{2T}.$$

1) P. Breitenbach, Ann. d. Phys. 67. S. 817. 1899.

Vorausgesetzt, daß die theoretische Formel richtig ist, müßten die Messungen also $a = 1$ ergeben. Nun ergaben sie aber $a = 2{,}46$, was ein wesentlicher Unterschied ist. Ob dieser an der unrichtigen Bestimmung von a, veranlaßt durch Adsorptionsphänomene liegt, oder ob der theoretische Ausdruck mit Fehlern behaftet ist, wage ich nicht zu entscheiden.

Um über diese letzte Frage zur Klarheit zu kommen, mußte man die Formel theoretisch ableiten und zwar allein von der kinetischen Gastheorie ausgehend. Im allgemeinen Fall würde eine solche Ableitung vermutlich sehr schwierig sein, sollte aber doch hier bei der Betrachtung des Grenzfalles r klein gegen λ, durchführbar erscheinen. Für den Fall, daß diese Berechnung durchgeführt wird und es weiterhin gelingt, Adsorptionsphänomene zu vermeiden, so daß eine genügend sichere Bestimmung von a möglich ist, stellt die Methode eine direkte Messung von λ dar. Diese Größe, die mittlere Weglänge, von der kaum eine exakte Definition zu geben ist, würde dann direkt mit dem Röhrenradius r verglichen werden. Man würde somit ein neues Mittel besitzen, Aufschlüsse über die Bewegungsrichtungen der Moleküle nach den sogenannten gegenseitigen Zusammenstößen zu gewinnen.

Hinsichtlich der Frage nach dem Einfluß der Adsorption sei folgendes bemerkt: Bei der vorliegenden Einrichtung des Apparates ist kaum anzunehmen, daß er an anderen Stellen Quecksilber enthielt als in der in flüssiger Luft abgekühlten Falle. Dagegen läßt sich vermuten, daß überall an den Wänden des Glases adsorbiertes Wasser vorhanden ist, das äußerst langsam nach der Falle mit der flüssigen Luft hinüberwandert. Diese Strömung ist vermutlich so langsam und regelmäßig, wenn die Temperatur des Apparates konstant gehalten wird, daß der Wasserstoffdruck in genügender Annäherung überall der gleiche ist. Anders verhält es sich dagegen, wenn eine Verbindungsstelle der Röhren erwärmt oder abgekühlt wird. Im ersten Fall wird an den Wänden Wasser frei, im zweiten wird Wasser adsorbiert. Beide Prozesse bewirken Strömungen, die in der weiten Röhre anderer Art sind als in der engen. Es steht zu erwarten, daß diese Strömungen Druckunterschiede hervorrufen, die bei den Messungen als Fehlerquelle auftreten.

Schließlich kann man es nicht als von vornherein ausgeschlossen ansehen, daß der Wasserstoff selbst bis zu einem gewissen Grade an die Glaswände adsorbiert wird. Wenn auch eine derartige Adsorption durch die kleinen, bei den Versuchen benutzten Temperaturänderungen nicht merkbar verändert wird, so wird sie doch eine Verminderung von λ dicht an den Röhrenwänden im Gegensatz zur Röhrenachse hervorrufen und somit eine Erklärung dafür geben, daß die Konstante a größer als 1 gefunden wurde.

Vielleicht könnte man sich vorstellen, daß die lästigen Adsorptionsphänomene bei hohen Temperaturen weniger stark hervortreten würden als bei niedrigen. Meine Versuche deuten jedoch nicht darauf hin. Die Adsorptionserscheinungen verursachen in den Röhren Strömungen, die mindestens 24 Stunden, wahrscheinlich mehrere Tage anhalten, so daß ein stationärer Zustand innerhalb einer angemessenen Zeit nicht zu erreichen ist. Es läßt sich da sehr wohl denken, daß, wenn auch die adsorbierten Mengen bei hohen Temperaturen weit geringer sind als bei niedrigen —, die Freiwerdung von adsorbiertem Stoff bei einer Temperaturerhöhung sich viel schneller vollzieht, wenn die Temperatur hoch ist, anstatt niedrig und ebenso starke, vielleicht stärkere Gasströmungen in den Röhren hervorruft.

Bei der Ausführung der angestellten Messungen und Berechnungen ist mir vortreffliche Hilfe zuteil geworden, insbesondere seitens der Assistenten K. Thiesen und G. Nørgaard, wofür ich ihnen danke. Es ist mir auch eine liebe Pflicht, der Leitung des Carlsbergfonds meinen Dank auszusprechen für die Bewilligung der Mittel, ohne welche ich die Arbeit nicht hätte durchführen können.

(Eingegangen 19. Mai 1927)

3. *Über den Dopplereffekt in Wasserstoff-Kanalstrahlen und die Balmerserie;* *von W. Steubing*

Seit der Entdeckung des Dopplereffektes an Kanalstrahlen durch J. Stark sind eine so große Anzahl von Untersuchungen besonders am Wasserstoff hinsichtlich der Veränderlichkeit des Dopplerstreifens, der Intensitätsvariation in der Balmerserie in Funktion der angelegten Spannung bzw. Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, ferner über die Umladungen, Leuchtzeit und andere mehr vorgenommen worden, daß eine weitere Arbeit ziemlich überflüssig erscheint. Jedoch ist zu bedenken, daß die Mehrzahl dieser Arbeiten aus älterer Zeit stammt, in denen besonders die Schwärzungsmessungen auf ziemlich unvollkommenen Methoden beruhten, verglichen mit den heutigen Hilfsmitteln, bei denen unter Ausschaltung aller subjektiven Fehler bei der Photometrie durch Registrierung viel sicherer fehlerfreie Ergebnisse über das ziemlich ausgedehnte Schwärzungsgebiet, das zu untersuchen ist, gewonnen werden können. Weiter ist in Betracht zu ziehen, daß die Erklärungsversuche, die damals durchaus berechtigt schienen, mit unseren heutigen Kenntnissen von dem Atombau, besonders von Wasserstoff, sich nicht mehr vereinen lassen, also nach anderer Erklärung gesucht werden muß und eine Nachprüfung scheint dadurch berechtigt.

Die folgende Untersuchung beschränkt sich völlig auf Wasserstoff, bzw. auf chemisch definierte Verbindungen des Wasserstoffs, um möglichst alle Komplikationen zu vermeiden, die bei Zusatz bestimmter Fremdgase, je nach ihrem elektrischen und chemischen Verhalten, in der Entladungsröhre auftreten müssen.

Versuchsanordnung

Zu der Untersuchung wurde ein großer lichtstarker Prismenspektrograph benutzt, der früher an anderem Ort bereits be-

schrieben ist.[1]) Als Objektive dienten 2 Zeisssche Tripletts von 50 cm Brennweite und 4,8 Öffnungsverhältnis, als Prisma wurde ein großes Rutherfordsches Prisma verwendet. Da für H_α die Dispersion des Spektrographen ungenügend war, beschränkte sich die Arbeit auf einen Vergleich der Serienlinien von H_β—H_ε, welch letztere in einzelnen Fällen noch mit berücksichtigt werden konnte.

Als Plattenmaterial wurden gebraucht: Hauff, orthochromatisch-extrarapid, Isodux, orthochromatisch-lichthoffrei, welche den meisten handelsüblichen Ultrarapidplatten sich sowohl in Empfindlichkeit wie in Kornfeinheit überlegen zeigte und endlich Lumière als höchstempfindliche Plattensorte. Mit letzterer Platte ließen sich in verhältnismäßig sehr kurzer Expositionszeit die höheren Serienglieder bis H_ε gut herausholen und zum Anschluß an die anderen Aufnahmen bringen. Es war dies besonders von Wichtigkeit bei den Aufnahmen der Wasserstoffverbindungen, in denen die Intensität der Balmerserie verglichen mit Aufnahmen von reinem Wasserstoff enorm nachläßt.

Außer den Aufnahmen am Prismenspektrographen wurden im Verlauf der Arbeit noch Gitteraufnahmen notwendig, wie späterhin ausgeführt wird und diese wurden unter Verwendung der gleichen Plattensorten an dem 3-Meter-Konkavgitter des Aachener Physikalischen Instituts gewonnen.

Entwickelt wurden alle Platten bei gleicher Temperatur in Rodinal 1:10, nach der Uhr 5 Minuten, und wie üblich fixiert und gewässert. Vorhandener Schleier wurde beim Vergleich der Intensitäten später in Abzug gebracht.

Die Entladungsröhre war eine Kanalstrahlenröhre von normaler Form, doch war der gesamte Raum hinter der Kathode durch ein mit größeren Löchern versehenes Aluminiumrohr, das an der Glaswand anlag, ausgekleidet. Durch die Löcher konnte das Kanalstrahlenlicht mittels Handspektroskop kontrolliert werden. Die Röhre war genau ausgerichtet, so daß das Kanalstrahlenbündel senkrecht auf den Spalt des Spektrographen zulief. (Spaltbreite 0,015 mm.) Die Entladungsröhre war mit der Luftpumpenapparatur so verbunden, daß das zu untersuchende Gas von der einen Seite nahe der Anode in die Röhre eintrat und an der anderen Seite an der Kathode

1) Ann. d. Phys. 58. S. 66. 1919.

durch die Pumpen abgesaugt wurde. Es wurden Aufnahmen sowohl mit strömendem wie mit ruhendem Gasinhalt gemacht, die aber keine merkbaren Unterschiede zeigten.

Endlich sei erwähnt, daß Kühlgefäße zwischen Röhre und Quecksilberpumpe eingeschaltet waren, die in flüssiger Luft gekühlt, alle Verunreinigungen, u. a. Quecksilberdampf, beseitigen konnten. Eine rotierende Gaedesche Quecksilberpumpe und eine Kapselpumpe regulierten den Gasdruck.

Der einmal gewählte Dunkelraum wurde möglichst konstant gehalten, und die weiterhin besprochenen und registrierten Aufnahmen sind alle unter den gleichen Verhältnissen gewonnen. Eine Erweiterung der Untersuchung bei anderen Dunkelräumen und Entladungsspannungen ließ sich aus äußeren Gründen zurzeit nicht durchführen und soll eventuell später zur Ergänzung nachgeholt werden. Als Stromquelle wurde eine Hochspannung-Gleichstromdynamo verwendet, und die an der Röhre liegende, durch ein Braunsches Elektrometer kontrollierte Spannung betrug 4500 Volt.

Die Auswertung der erhaltenen Spektrogramme erfolgte durch ein selbstregistrierendes Mikrophotometer mit Thermosäule von Dr. Moll. Im Prinzip ist das Instrument beschrieben.[1]) Die genauere Ausführung wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die direkt auf photographisches Papier auf einer Registriertrommel aufgezeichneten Kurven, wie sie beiliegend reproduziert sind, stellen normal 10-fache Vergrößerung des Spektrogramms dar, d. h. ein Millimeter der Platte entspricht einem Zentimeter des Registrierstreifens. Die ordinatenähnlichen Parallelstriche, die die Kurve in Abschnitte teilen, entsprechen jedesmal einer Umdrehung der Mikrometerschraube, welche $^1/_2$ mm Ganghöhe besitzt, und werden automatisch durch einen elektrischen Kontakt aufgezeichnet. Durch O-Marken wird während der Messung selbsttätig die Apparatur geprüft, zur Kontrolle, daß keine Schwankungen der Galvanometereinstellung während des Betriebes stattgefunden haben, etwa durch Temperaturschwankungen im Raum und an der Thermosäule.

Aus früheren Arbeiten von J. Stark u. a. ist zur Genüge bekannt, daß der Dopplereffekt in Kanalstrahlen aus einer sogenannten „ruhenden" und „bewegten" Inten-

1) Ztschr. f. Phys. 19. S. 280. 1923.

sität besteht, d. h. erstere entspricht der unverschobenen normalen Wasserstofflinie, wie wir sie auch erhalten, wenn wir senkrecht zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen beobachten. Sie ist genügend scharf, wenn die Einstellung und Dispersion des Spektrographen ausreichend sind, die „ruhende" und die „bewegte" Linie wirklich zu trennen, daß keine photographische Überstrahlung stattfinden kann. Anders die „bewegte" Intensität. Sie ist niemals als „Linie" zu bezeichnen, sondern nimmt eine mehr oder weniger großes Spektralintervall ein, das im allgemeinen nach der „ruhenden" Linie zu steiler abfällt. Auch wenn man, um möglichst homogene Kanalstrahlengeschwindigkeiten zu erhalten, alle äußeren Bedingungen so günstig wie möglich wählt, absolute Gleichspannung, keine Gasdruckschwankungen u. dgl., so haben wir doch niemals eine genau definierte Kanalstrahlengeschwindigkeit da beständig Zusammenstöße zwischen den beschleunigten Kanalstrahlen und „ruhenden" oder teilweise beschleunigten Molekülen und Atomen des Gases stattfinden. Von der Art dieser Zusammenstöße wird natürlich die Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen im Dopplerstreifen abhängen, und um eine mittlere Maximalgeschwindigkeit, die einerseits aus der durchlaufenen Spannungsdifferenz, andererseits aus der in Wellenlängen zu messenden Verschiebung der Schwärzungsspitze im Dopplerstreifen gegenüber der ruhenden Linie zu berechnen ist: $v = d\lambda/\lambda \cdot c$, verteilen sich dann die weniger häufigen geringeren oder größeren Geschwindigkeiten. Diese Schwärzungsverteilung im Dopplerstreifen, die verschiedenen Unterteilungen — 2 oder 3 Maxima — die Beeinflussung durch fremde Zusatzgase, welche die Ladung der Kanalstrahlenteilchen beeinflussen und ändern (einfach oder mehrfach ionisierte Atome) sind ebenfalls untersucht worden.

Hier sollten nun nochmals die einfachsten Verhältnisse nachgeprüft werden im Falle des Wasserstoffs an Hand der Registrierkurven.

Daß die ruhende Linie, die man auch dann stets erhält, wenn alles Licht aus dem relativ ruhenden Gasraum vor der Kathode sorgfältig ferngehalten wird, aus der Emission von ruhenden, durch Stoß zur Emission angeregten Wasserstoffatomen herrührt, kann wohl nicht bezweifelt werden. Schwieriger dürften die Intensitätsänderungen des bewegten Streifens

zu erklären sein, die man leicht feststellen kann. J. Stark hat noch in seinen letzten, auf diesem Arbeitsfeld liegenden Abhandlungen[1]) hervorgehoben, daß in *reinem* Wasserstoff stets die bewegte und die ruhende Intensität scharf durch ein Minimum geschieden seien.

Als reiner Wasserstoff ist in vorliegender Arbeit solcher anzusehen, der nach stundenlanger, sorgfältiger Reinigung der Entladungsröhre unter stärkstmöglicher Strombelastung keine Verfärbung und irgendwelche Fremdlinien spektroskopisch erkennen ließ: Er wurde aus einem Palladiumrohr durch Erhitzen mit Gas entwickelt, während Verunreinigungen (Quecksilberdampf der Pumpe u. dgl.) durch flüssige Luft in den Kühlansätzen fortkondensiert wurden.

Die erhaltenen Aufnahmen an diesem Wasserstoff — man vergleiche die Registrierkurve von H_δ Fig. 2 (Prismenspektrum) bzw. Fig. 1 H_β (Gitterspektrum) — lassen die Richtigkeit der vorstehenden Behauptung klar erkennen.

Ganz anders und komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn der Wasserstoff nicht völlig rein, sondern unwillkürlich oder willkürlich durch Beimischungen beeinflußt ist. Hier kann man Fälle beobachten, wo das Fremdgas bzw. die Verunreinigung spektroskopisch durchaus merkbar, ja fast der Menge nach quantitativ angebbar, keine Unterschiede gegenüber dem reinen Wasserstoff zeigt, indem das Minimum und die ganze Schwärzungsverteilung den Aufnahmen in reinstem Wasserstoff entspricht.

Andere Fälle dagegen, bei denen der Wasserstoff Zusatzgase enthält, zeigen einen Dopplereffekt, bei dem das Intensitätsminimum fast ganz ausgelöscht erscheint, und der Dopplerstreifen schließt sich der ruhenden Intensität derart an, daß der Eindruck einer stark nach Violett verbreiterten verwaschenen Linie entsteht. Daß im allgemeinen oder wenigstens in vielen Fällen die Gesamtintensität der Balmerlinien bei gleichen Entladungsbedingungen, sowohl ruhende wie bewegte Intensität, gegenüber der in reinem Wasserstoff durch die Zusatzgase herabgedrückt wird, ist wohl verständlich. Es äußert sich praktisch darin, daß man zur Erzielung von Aufnahmen mit genügenden Schwärzungen zu Vergleichszwecken die Expositionszeiten zehnfach und mehr erhöhen

1) z. B. Ann. d. Phys. 49. S. 731. 1916.

muß, was aber bei einer lichtstarken Apparatur keine Schwierigkeiten und Fehlerquellen mit sich bringt, da die Aufnahmen an reinem Wasserstoff in 20 Minuten gut zu erhalten waren.

Um nun die Art und Gründe der geschilderten Beeinflussung klarzustellen, wurden die Versuche in folgender Weise angestellt. Es wurden dem reinen Wasserstoff, der wie oben erwähnt aus Palladium gewonnen war, verschiedene Gase in kleineren und größeren Mengen zugesetzt, die chemisch definiert waren und große Massenunterschiede zeigten, ferner wurde Wasserstoff in chemisch gebundener Form verwendet, dessen Massen- oder chemische Eigenschaften bekannt waren.

Die Ergebnisse sind kurz folgende: Wasserstoff mit Zusatz von leichteren Edelgasen, wie Helium und Neon, verhält sich wie reiner Wasserstoff, d. h. die Intensitätsverhältnisse in dem Dopplerstreifen gegenüber der ruhenden Linie, Lage des Minimums usw. sind die gleichen. Dasselbe zeigt Wasserstoff mit Quecksilberdampf. Daraus folgt das wichtige Resultat, daß der Masse des Zusatzgases, die durch Streuungs- und Geschwindigkeitsverluste im Kanalstrahlenbündel von Wichtigkeit sein könnte, keine entscheidende Bedeutung zukommt.[1]) Das gleiche zeigen auch Versuche mit gesättigten Kohlenwasserstoffen von hohem Molekulargewicht. Reines Paraffinöl erwies sich durch seine Dampftensionen als sehr geeignetes Versuchsgas. *Man kann beim Betrachten der an ihm erhaltenen Registrierschwärzungskurven die erhaltenen Dopplereffekte von solchen in reinstem Wasserstoff nicht unterscheiden* (vgl. Fig. 3 u. 4).

Verwendet man dagegen Wasserstoff mit Sauerstoff oder Wasserstoff mit Stickstoff, so werden die Verhältnisse *ganz anders*. In diesen beiden Fällen ändert sich die Absolutintensität im Dopplereffekt ebensosehr wie das Aussehen der Schwärzungskurve. Verwendet wurde als Wasserstoff- und Sauerstoffverbindung Wasserdampf, der durch Erwärmung aus Ätzkali im Wasserbade leicht in richtigem Maße zu erzeugen war; mit reinem Wasser selbst zur Erzeugung des Dampfes in der Entladungsröhre zu arbeiten, ist technisch sehr schwierig, da Eis noch eine zu hohe Dampfspannung hat, als daß sich der nötige Dampfdruck mit dem Pumpenaggregat leicht her-

1) Vgl. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. 49. S. 858. 1916.

stellen ließe, und die Verwendung von Kältebädern ist weniger bequem wie der umgekehrte Weg mit Erwärmung des Ätzkalis.

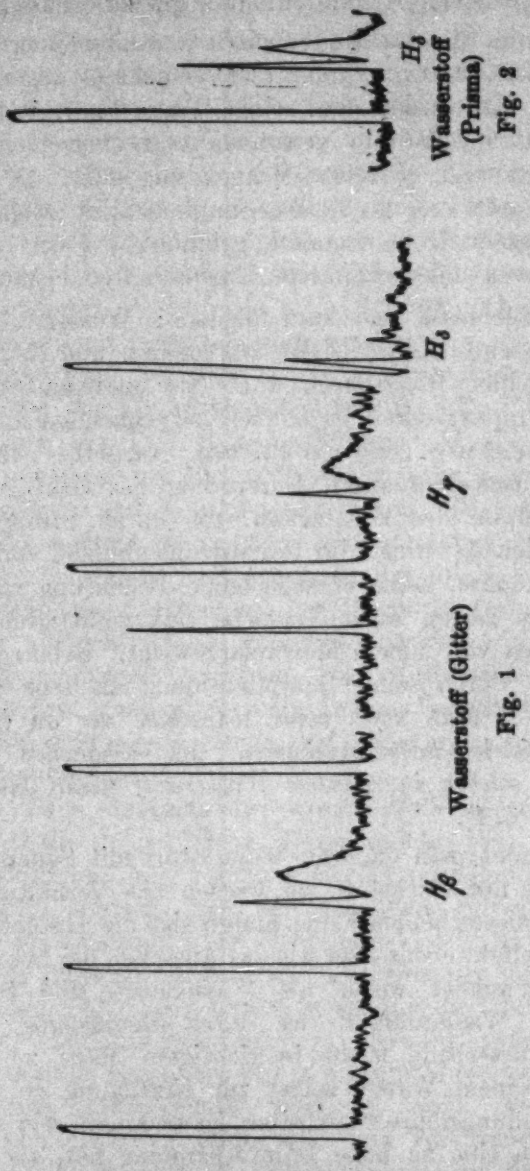


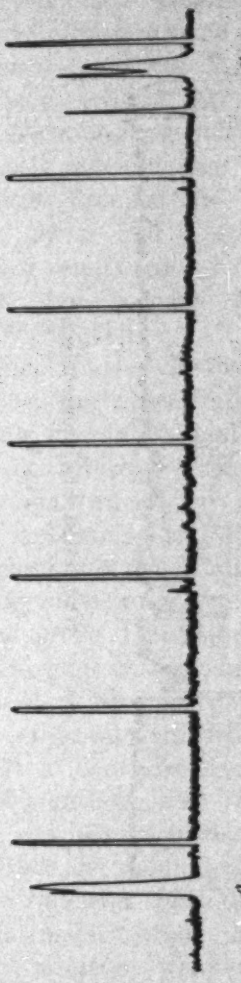
Fig. 2

Fig. 1

Um den Wasserstoff mit Stickstoff zu untersuchen, wurde Ammoniak in die Röhre geleitet, der aus festem Natrium-

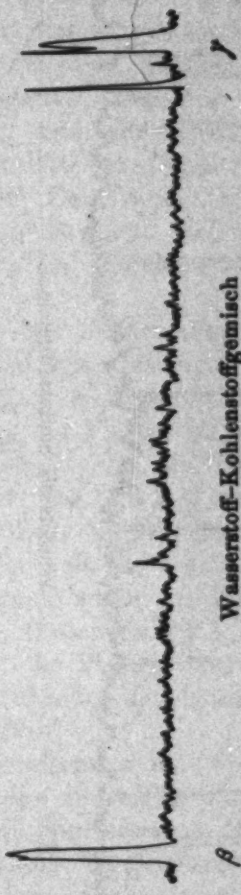
amid in genügender Menge und Reinheit zu erhalten war. Die Registrierkurven in beiden Gasgemischen sind sehr ähnlich (vgl. Kurven). Fig. 5 u. 6.

Zunächst fällt auf, *daß die Intensität des Dopplerstreifens gegenüber der ruhenden Linie von Serienglied zu Glied erheb-*



Reiner Wasserstoff

Fig. 3

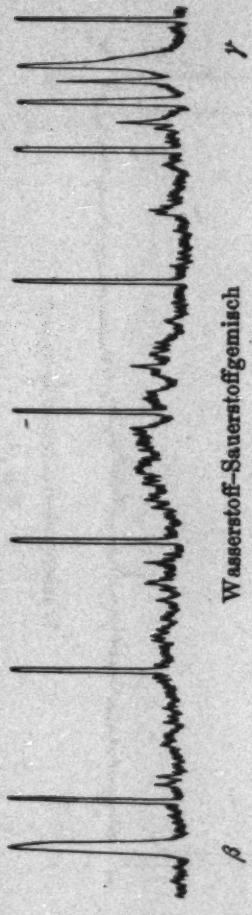


Wasserstoff-Kohlenstoffgemisch

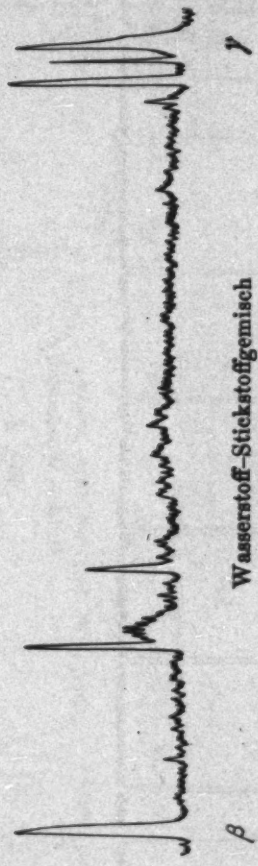
Fig. 4

lich geringer ist, wie in reinem Wasserstoff und den anderen vorbesprochenen Fällen; sodann kann man von einem eigentlichen Intensitätsminimum gar nicht mehr reden, vielmehr scheint eine einseitige Verbreiterung der Linie (nach kürzeren Wellen) stattgefunden zu haben und die Intensität fällt mehr

oder weniger kontinuierlich ab. Diese letztere Erscheinung würde bedeuten, daß die Wasserstoffkanalstrahlen, welche die Balmerserie emittieren, stark an Zahl abgenommen haben, insbesondere fehlen die Strahlen, bzw. bei der Emission, welche



Wasserstoff–Sauerstoffgemisch
Fig. 5



Wasserstoff–Stickstoffgemisch
Fig. 6

der normalen an der Röhre wie stets liegenden Entladungsspannung zugehören und in reinem Wasserstoff das Maximum des Dopplerstreifens hervorrufen, während Strahlen geringer Geschwindigkeit, die in reinem Wasserstoff fehlen, oder nur schwach vorhanden sind, relativ häufig auftreten.

Die Vergleiche mit den oben angeführten Gasen zeigen, daß dabei die Masse des Zusatzgases gar keine Rolle spielt, also die Erscheinung nicht auf Zerstreuung und Geschwindigkeitsänderungen durch Zusammenstöße und ähnliches zurückzuführen ist.

Ferner ist zu erkennen, daß auch die chemische Bindung des Wasserstoffatoms keine ausschlaggebende Bedeutung hat, denn der leicht zersetzbare Ammoniak hat eine sehr große Wirkung, die die gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht besitzen. Einzig der elektropositive oder elektronegative Charakter des Zusatzgases scheint von Bedeutung, nämlich elektronegative Elemente drücken die Gesamtintensität des Dopplerstreifens stark herab und verschieben den Geschwindigkeitsbereich merkbar emittierender Atome nach längeren Wellen. Dies ist für den Vorgang der Emission im Kanalstrahlenbündel von Wichtigkeit.

Eine andere Beobachtung an den Registrierkurven sowohl bei den „beeinflußten" Dopplerstreifen als auch bei den Kurven in reinem und ungeänderten Wasserstoff ist ebenfalls von Interesse. Die Schwärzung der Platten im Prismenspektrographen ist so groß, andererseits ist die Dispersion nicht groß genug (H_β 15,5 Å.E./mm, H_γ 11,8 Å.E./mm), um die Schwärzung im Minimum auf Null in den Registrierkurven heruntergehen zu lassen, wie das der Fall ist, wenn man genügend große Dispersion hat (Gitteraufnahme H_β Dispersion 5,5 Å.E./mm; Prismenaufnahme H_β, Dispersion 7,9 Å.E./mm), Figg. 1 u. 2, aber trotzdem gestatten die Platten bzw. Kurven einen Intensitätsvergleich zwischen ruhender und bewegter Intensität in den einzelnen Seriengliedern.

Bekanntlich sind Intensitätsvergleiche von Spektrallinien, die in verschiedenen Teilen des Spektrums liegen, aus der Größe der erzeugten Schwärzung ohne weiteres nicht zulässig, vielmehr muß durch sorgfältige Vergleichsmessungen die Intensitätsangabe nach Grad der Schwärzung experimentell ermittelt werden. Diese Schwierigkeit fällt hier, wo es sich nur um *relative* Vergleiche handelt, fort, wenn wir jedesmal — bei jedem Serienglied — nur das Verhältnis zwischen ruhender und bewegter Intensität berücksichtigen. Man sieht folgendes: Die Intensität der Linien fällt, wie bekannt, mit wachsender Gliednummer der Serie ab, aber man sieht aus den Registrierkurven, daß sie in den ruhenden Linien von H_β

zu H_γ usw. viel langsamer absinkt, wie in der bewegten Intensität. Während bei H_β die ruhende Intensität erheblich kleiner wie die bewegte ist, hat sich dieses Verhältnis bei H_γ schon umgekehrt, und dies tritt in den folgenden Gliedern noch erheblich stärker zutage.

Allerdings könnte diese Intensitätsverschiebung mit wachsender Gliednummer durch eine Fehlerquelle vorgetäuscht sein. Man hat nämlich zu berücksichtigen, daß die „ruhende" Intensität durch eine monochromatische Strahlung hervorgerufen wird, während die „bewegte" gewissermaßen ein Stück kontinuierlichen Spektrums darstellt, das durch die einzelnen Kanalstrahlenträger von verschiedenem Geschwindigkeitsintervall erzeugt wird und stets ein größeres Spektralgebiet bedeckt. In diesem Falle ist die auf der Platte erzeugte Schwärzung in erster Linie von der Dispersion des Spektralapparates abhängig, und Vergleiche der Dopplerstreifen in Gebieten verschiedener Dispersion sind unzulässig, da naturgemäß bei geringer Dispersion die Schwärzung größer ausfällt, wie bei größerer, wo die Intensität aller kontinuierlichen Strahlung zugunsten der „Linien"-Strahlung herabsinkt. Bei den mehrerwähnten Spektrogrammen bzw. Registrierkurven wächst die Dispersion im Spektrographen von H_β (15,5 Å.E./mm bis H_δ 7,95 Å.E./mm) stark an, und so ist eine Prüfung der Intensitätsänderung auf anderem Wege notwendig. Eine solche ist leicht durchführbar, wenn die analogen Versuche bei konstanter Dispersion z. B. mit einem Gitter durchgeführt werden. Entsprechende Aufnahmen am 3-Meter-Gitter des Aachener Physikalischen Instituts in erster Ordnung (Dispersion etwa 5,5 Å.E./mm) ergaben nun, daß einerseits durch die Dispersionsänderung tatsächlich das Verhältnis $\frac{\text{ruhende}}{\text{bewegte}}$ Intensität bei den Prismenaufnahmen übertrieben wurde, andererseits ließen aber die Gitteraufnahmen erkennen, daß diese Intensitätsänderung von Glied zu Glied reell ist, wie die Nebeneinanderstellung folgender Zahlen erkennen läßt:

1. Reihe Ergebnisse aus den Prismenaufnahmen
2. „ „ bei den Gitteraufnahmen

1. $\frac{\text{ruhende}}{\text{bewegte}}$ Intensität $H_\beta = 0{,}58$, $H_\gamma = 1{,}27$, $H_\delta = 1{,}88$,
2. „ „ $H_\beta = 1{,}46$, $H_\gamma = 1{,}84$, $H_\delta = 2{,}75$.

Zur Erklärung dieser Erscheinung würde man zunächst wohl folgern, daß die Intensität der „bewegten" Dopplerstreifen in den höheren Gliedern der Balmerserie daher abnimmt, weil die Leuchtzeit in diesen Gliedern eine kleinere ist; dem widersprechen aber durchaus die Untersuchungen von W. Wien[1]) und seinen Schülern, wonach die Abklingungszeit in den Gliedern der Serie nicht verschieden ist. Es folgt daraus, daß die Intensitätsabnahme auf Verminderung der *Anzahl* bewegter Wasserstoffatome mit höherer Gliedemission zurückzuführen ist, im Verhältnis zur Anzahl ruhender Atome in gleichem Emissionszustand. Sucht man diese Beobachtungen, die sich aus den Registrier-Schwärzungskurven ergeben, mit unseren heutigen Vorstellungen vom Wasserstoffatom zu vereinigen, so ergibt sich etwa folgendes Bild.

Um die zur Frequenzänderung, die wir als Dopplerphänomen im Spektrum sehen, notwendige Geschwindigkeit zu erhalten, müssen die Wasserstoffatome als positive Ionen das Gebiet des Kathodenfalls durchlaufen haben, können aber als solche nach Verlust ihres Elektrons die Balmerserie nicht emittieren, sind also zunächst strahlungslos. Ihre Strahlung wird beginnen, sobald sie durch Einfangen eines freien Elektrons, die als primäre und sekundäre Kathodenstrahlen vor und hinter der Kathode reichlich vorhanden sind, in den normalen Zustand des Atoms zurückkehren. Dieser Fall liegt vor, falls wir reinen Wasserstoff untersuchen oder solchen, der chemisch frei oder gebunden elektropositive Beimengungen enthält, wie Quecksilber, Kohlenstoff oder Edelgase, die die vorhandenen freien Elektronen wenig beeinflussen. Sobald aber unter dem Zusatzgas elektronegative Atome, mit dem Bestreben, freie Elektronen anzuziehen, genügend vorhanden sind, kommen nicht viele Wasserstoffionen des Kanalstrahlenbündels zur Möglichkeit, sich zu neutralisieren und zu emittieren; die Intensität des bewegten Streifens sinkt außerordentlich ab, gegenüber den ruhenden, durch Stoß zur Emission angeregten Atomen und unter der Anzahl der bewegten Ionen, denen eine solche Anlagerung eines Elektrons noch gelingt, sind die langsamen stark bevorzugt, daher Verschwinden des Intensitätsminimums und Anlagerung der Schwärzung an

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **60**. S. 597. 1919; **66**. S. 229. 1920; **73**. S. 483. 1924; **70**. S. 1. 1923 u. a.

die ruhende Linie. Und entsprechend wäre die Intensitätsabnahme der bewegten Streifen in den höheren Gliedern der Serie, die sich bei reinem Wasserstoff ebenso wie bei Zusatzgasen zeigt, so zu erklären, daß es bei starker Beschleunigung seltener vorkommt, daß ein Wasserstoffatom ein Strahlungsniveau der höheren Gliednummer — nahe der Ionisierungsgrenze — erreicht, wie ohne Beschleunigung in normal bewegtem Gase. Daraus wäre zu schließen, daß mit wachsendem Kathodenfall = vergrößerter Kanalstrahlengeschwindigkeit die Intensitätsabnahme $\frac{\text{ruhende}}{\text{bewegte}}$ Intensität mit der Gliednummer noch rascher erfolgen müßte, als bei relativ langsamen Kanalstrahlen. Äußerer Umstände halber konnte die Untersuchung in dieser Richtung noch nicht weitergeführt werden. Beachtet man noch, daß analog die intensitätsmindernde Wirkung der elektronegativen Zusatzgase bei den höheren Gliedern der Serie noch bemerkbarer ist als bei den Anfangsgliedern, so kann man schließlich sagen, daß die schnelle Bewegung der Wasserstoffatome in reinem Gase hinsichtlich der Emission sich ähnlich auswirkt, als ob weniger Elektronen zur Neutralisierung der Ionen vorhanden wären, oder als ob die *schnell* bewegten positiven Ionen geringere elektronegative Anziehung besäßen.

Hrn. cand. ing. Stühlen bin ich für seine Mitarbeit in dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet, ferner danke ich der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule für die Mittel zur Beschaffung der Entladungsröhren.

Breslau, Mai 1927.

(Eingegangen 30. Mai 1927)

4. *Zur Stabilitätsfrage der Poiseuilleschen und Couetteschen Strömung;*

von Theodor Sexl

Bekanntlich sind die Poiseuillesche und Couettesche Strömung strenge Lösungen der Stokesschen hydrodynamischen Gleichungen und daher auch für beliebig große Reynoldssche Zahlen mögliche Strömungsformen einer inkompressiblen reibenden Flüssigkeit. Praktisch sind sie jedoch für große Reynoldssche Zahlen nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zu erhalten und machen sonst der turbulenten Strömung Platz. Bereits von Reynolds wurde darauf hingewiesen, daß die Laminarströmungen bei hohen Reynoldsschen Zahlen instabil sein müßten, ohne daß jedoch bisher der Nachweis einer Instabilität der beiden Laminarbewegungen auf Grund der hydrodynamischen Gleichungen gelungen wäre. Die bisherigen Stabilitätsuntersuchungen nach der Methode der kleinen Schwingungen befassen sich allerdings vermuteter mathematischer Schwierigkeiten halber *nicht* mit der Poiseuilleschen und Couetteschen Strömung selbst, sondern nach Ansätzen von Orr und Sommerfeld mit zweidimensionalen Strömungen zwischen parallelen Wänden.[1]) Aber auch für diesen vereinfachten Fall konnte vollständig nur die Strömung mit linearer Geschwindigkeitsverteilung durchgerechnet werden und führte zu dem negativen Ergebnis der Stabilität dieser Laminarbewegung (v. Mises, Hopf). Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von F. Noether[2]) gilt dieses Resultat höchstwahr-

1) Literaturangaben in dem Bericht von F. Noether, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1. S. 125. 1921.

2) F. Noether, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 6. S. 232. 1926.

scheinlich ganz allgemein für beliebige Laminarströmungen zwischen parallelen Wänden, während W. Heisenberg für das Parabelprofil eine Instabilität gefunden zu haben angibt.[1])

Von der Überlegung ausgehend, daß möglicherweise die Strömung zwischen parallelen Wänden zu einfach sein könnte, um die Verhältnisse bei der Poiseuilleschen und Couetteschen Strömung wiedergeben zu können, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Poiseuillesche Strömung in *Rohren* und die Couettesche Strömung zwischen rotierenden *Zylindern* direkt zu untersuchen. Dabei ergaben sich allerdings für dreidimensionale Störungen selbst im Falle reibungsloser Flüssigkeiten sehr komplizierte Differentialgleichungen, so daß mir

---

1) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74. S. 577. 1924. Der wesentliche Inhalt der Heisenbergschen Arbeit, soweit sie sich auf Stabilitätsuntersuchungen bezieht, ist bekanntlich folgender: Heisenberg unterscheidet im Anschluß an Prandtl und Rayleigh zwei Arten von reibungslosen Strömungen (ohne Knickstellen im Profil), die als „schwingungsfähig" oder „nichtschwingungsfähig" bezeichnet werden, je nachdem die Differentialgleichung $(\varphi'' - \alpha^2 \varphi)\left(w - \frac{\beta}{\alpha}\right) - \varphi w'' = 0$ eine Lösung mit reellem β/α besitzt, die den Grenzbedingungen genügt oder nicht. Dabei ist als Grenzübergang von reibender zu reibungsloser Flüssigkeit $\alpha R \to \infty$ vorausgesetzt. Die für jedes beliebige Profil vorhandenen reellen singulären Lösungen $w = \frac{\beta}{\alpha}$ werden ausgeschlossen. Heisenberg bemerkt nun, daß im Falle symmetrischer Profile, d. h. $w(+1) = w(-1) = 0$ als entartete Schwingung die reelle Lösung $\alpha = 0$, $\frac{\beta}{\alpha} = 0$, $\varphi = w$ vorhanden ist und somit symmetrische Profile „schwingungsfähige" Profile sind. Diese sind zugleich aber auch die einzigen „schwingungsfähigen" Profile, denn die außerdem von Heisenberg geforderten Lösungen für Profile, bei denen an der Stelle $\left(w = \frac{\beta}{\alpha}\right) w'' = 0$ ist, fallen offenbar unter die ausgeschlossenen singulären Lösungen $w = \frac{\beta}{\alpha}$. Weiter gibt Heisenberg an, daß das Parabelprofil als symmetrisches zu den schwingungsfähigen Profilen gehöre und mit der angegebenen entarteten reibungslosen Schwingung ursächlich eine Instabilität für endliche ν und α verknüpft sei. Diese *Behauptung* gründet er auf nichtangegebene Rechnungen außerhalb des Bereiches der asymptotischen Entwicklung der Partikularlösungen. Leider wurden die strengen Solbergschen Rechnungen für das Parabelprofil bisher nicht abgeschlossen, so daß eine Entscheidung noch aussteht.

eine Behandlung derselben bisher nicht gelungen ist und aus diesem Grunde auf eine Wiedergabe der Rechnungen verzichtet wird. Unter diesen Umständen mag man daher das Folgende nur als eine orientierende Voruntersuchung ansehen, da besonders im Hinblick auf die Taylorschen Untersuchungen[1]) die Frage, ob nicht doch im Falle dreidimensionaler Störungen Instabilität eintritt, offengelassen werden muß. Die wesentlichste Beschränkung der im folgenden dargelegten Untersuchungen besteht also in der ausschließlichen Berücksichtigung von zweidimensionalen in der Strömungsrichtung überlagerten Störungen der betreffenden Laminarströmungen. Als Hauptergebnis darf wohl die vollkommene Analogie in beiden Fällen mit den Verhältnissen bei der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden angesehen werden, wobei man noch bemerkt, daß im Falle der Poiseuilleschen Strömung in Rohren die mathematischen Probleme formal noch einfacher sind als bei der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden.

I. Die Stabilitätsgleichung der Poiseuilleschen Strömung in Rohren

Unter Zugrundeleguug von Zylinderkoordinaten r, φ, z sei die Geschwindigkeit in der φ-Richtung Null und alle sonst auftretenden Größen von φ unabhängig. Die zu untersuchende Laminarbewegung habe nur eine Geschwindigkeitskomponente in der z-Richtung. Diese Geschwindigkeitskomponente W wird in einer zunächst offengelassenen Weise von r abhängen, also $W = W(r)$. Für die eigentliche Poiseuillesche Strömung gilt $W(r) = A + Br^2$; $A = W_{max}$, $B = -\frac{W_{max}}{a^2}$, wenn a den Radius des Rohres bezeichnet.

Die Stokesschen Gleichungen lauten in Zylinderkoordinaten unter Berücksichtigung von $v_\varphi = \frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$ (ν = kinematische Zähigkeit, p = Druck, u = Geschwindigkeitskomponente in radialer Richtung, w = Geschwindigkeitskomponente in axialer Richtung):

---

1) G. J. Taylor, Phil. Trans. 223. S. 289. 1923.

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t}+u\dfrac{\partial u}{\partial r}+w\dfrac{\partial u}{\partial z}=-\dfrac{\partial p}{\partial r}+\nu\left(\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u}{\partial r}\right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \left.-\dfrac{u}{r^2}+\dfrac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \\ \dfrac{\partial w}{\partial t}+u\dfrac{\partial w}{\partial r}+w\dfrac{\partial w}{\partial z}=-\dfrac{\partial p}{\partial z}+\nu\left(\dfrac{\partial^2 w}{\partial r^2}+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial w}{\partial r}+\dfrac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right). \end{cases}$$

Hierzu kommt unter Voraussetzung von Inkompressibilität die Kontinuitätsgleichung

$$(2)\qquad \frac{\partial u}{\partial r}+\frac{u}{r}+\frac{\partial w}{\partial z}=0.$$

Um diese zu befriedigen, führen wir die Stokessche Stromfunktion Ψ durch

$$(3)\qquad u=\frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial z},\quad w=-\frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r}$$

ein. Dann erhalten wir durch Elimination von p und nach einigen einfachen Umformungen die partielle Differentialgleichung vierter Ordnung:

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\Delta\Psi+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot\dfrac{\partial}{\partial r}\Delta\Psi-\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \Psi}{\partial r}\cdot\dfrac{\partial}{\partial z}\Delta\Psi \\ \qquad\qquad -\dfrac{2}{r^2}\dfrac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot\Delta\Psi=\nu\Delta\Delta\Psi, \end{cases}$$

wobei $\Delta\equiv\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}-\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Nach der Methode der kleinen Schwingungen denkt man sich nun der betrachteten Laminarbewegung eine beliebig kleine Störung überlagert und untersucht, ob diese Störung im Laufe der Zeit abnimmt oder zunimmt. Demgemäß teilen wir die Stromfunktion der Bewegung in eine Grundströmung und eine darüber überlagerte kleine Störung. Geht man mit dem Ansatz $\Psi=-\int r\,W\,dr+\psi$ in (4) ein und vernachlässigt die Quadrate und Produkte von ψ und seinen Ableitungen, so ergibt sich

$$(5)\quad \left\{\frac{\partial}{\partial t}+W\frac{\partial}{\partial z}\right\}\cdot\Delta\psi-\left(\frac{d^2W}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{dW}{dr}\right)\frac{\partial \psi}{\partial z}=\nu\Delta\Delta\psi.$$

In dem uns wesentlich interessierenden Fall der eigentlichen Poiseuilleschen Strömung in Rohren, d. h. $W=A+Br^2$, verschwindet der Ausdruck $\dfrac{d^2W}{dr^2}-\dfrac{1}{r}\dfrac{dW}{dr}$, somit der Koeffi-

zient des einzigen Gliedes, das $\Delta\psi$ nicht enthält. (5) wird ersichtlicherweise zu einer Differentialgleichung zweiter Ordnung in $\Delta\psi$:

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}+(A+Br^2)\frac{\partial}{\partial z}\right\}\cdot\Delta\psi=\nu\,\Delta\Delta\psi. \tag{5a}$$

Wird nun die kleine Störung nach Fourierscher Art in Partialschwingungen von der räumlichen Frequenz α, die als reell und positiv vorausgesetzt wird, zerlegt, so erhält man mit dem Ansatz

$$\psi=\varphi(r)\cdot e^{i(\beta t-\alpha z)}\,, \tag{6}$$

aus (5a) die beiden gewöhnlichen simultanen Differentialgleichungen zweiter Ordnung

$$\begin{cases}\frac{i}{\nu}\left[\beta-\alpha(A+Br^2)\right]\cdot f=\frac{d^2f}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{df}{dr}-\alpha^2 f\\ \frac{d^2\varphi}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}-\alpha^2\varphi=f.\end{cases} \tag{7}$$

Das mathematische Problem läßt sich also folgendermaßen formulieren: Es sollen die Lösungen der beiden simultanen Differentialgleichungen (7) mit den Randbedingungen, daß $\frac{\varphi}{r}$ und $\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ am Rohrumfange verschwinden und für $r=0$ keine Singularität auftreten darf, aufgesucht werden. Zu jedem α sollen die zugehörigen Werte von β berechnet werden. Je nachdem der Imaginärteil von β positiv oder negativ ist, wird die Störung abklingen oder anwachsen. Für den Fall, daß der Imaginärteil von β Null ist, haben wir es mit einer ungedämpften Schwingung zu tun. Ergeben sich die Imaginärteile aller möglichen β-Werte als positiv, so ist damit die Stabilität der Poiseuilleschen Hauptströmung nachgewiesen.

Bevor wir zur Integration der Gleichungen (7) übergehen, seien noch die beiden Grenzfälle der reibungslosen Strömung und der verschwindenden Strömung behandelt. In der Grenze reibungsloser Flüssigkeit wird (5a) mit $\nu=0$ und mit dem Ansatz (6) zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\left(\frac{d^2\varphi}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}-\alpha^2\varphi\right)\cdot\left[\beta-\alpha(A+Br^2)\right]=0. \tag{7a}$$

Hierzu kommt als Randbedingung, daß φ/r für $r = 0$ endlich bleiben und am Rohrumfange verschwinden muß. Die allgemeine Lösung des ersten Terms lautet offenbar

$$\varphi = c r J_1(i\alpha r) + d r H_1^{(1)}(i\alpha r),$$

wenn mit $J_1(i\alpha r)$ die Besselsche Funktion erster Ordnung und mit $H_1^{(1)}(i\alpha r)$ die Hankelsche Funktion erster Ordnung und Art bezeichnet wird. Die Bedingung, daß φ/r für $r=0$ endlich bleiben muß, liefert $d = 0$, da $H_1^{(1)}(ix) \to -\frac{2}{\pi x}$, wenn $x \to 0$, die Bedingung des Verschwindens am Rohrumfange $c = 0$, da

$$J_1(ix) = \frac{ix}{2}\left[1 + \frac{(\frac{1}{2}x^2)}{1\cdot 2} + \frac{(\frac{1}{2}x)^4}{1\cdot 2\cdot 2\cdot 3} + \cdots\right]$$

für keinen positiven reellen Wert von x verschwindet. In der Grenze reibungsloser Flüssigkeit existieren also *nur* die singulären Lösungen $\beta = \alpha(A + Br^2)$, wodurch natürlich komplexe Werte von β ausgeschlossen sind. Ein analoges Verhalten zeigt bekanntlich die lineare Strömung zwischen parallelen Wänden. Die physikalische Bedeutung ist die, daß in der Grenze reibungsloser Flüssigkeit nur Schwingungen vorhanden sind, welche auf eine Schicht $r = \text{const}$ konzentriert sind und mit der Geschwindigkeit der Hauptströmung vorwärtsschreiten.

In der Grenze verschwindender Strömung ($A = B = 0$), also der Schwingungen ruhender reibender Flüssigkeiten in Rohren, die auch unabhängig von den anderen Betrachtungen von Interesse sein dürften, wird (5a) zu

$$\left\{\Delta - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}\right\} \cdot \Delta\psi = 0.$$

Hierzu kommen die Randbedingungen, daß $\frac{\varphi}{r}$ und $\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ am Rohrumfange verschwinden müssen und für $r = 0$ keine Singularität auftreten darf. Da in diesem speziellen Fall die beiden Operatoren $\Delta - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}$ und Δ offenbar kommutativ sind, erhalten wir unter Berücksichtigung von (6) die allgemeine Lösung additiv aus den Lösungen der beiden Differentialgleichungen

$$(7\,b)\quad \begin{cases} \Delta\varphi_1 \equiv \dfrac{d^2\varphi_1}{dr^2} - \dfrac{1}{r}\dfrac{d\varphi_1}{dr} - \alpha^2\varphi_1 = 0 \\ \Delta\varphi_2 - \dfrac{i}{\nu}\beta \equiv \dfrac{d^2\varphi_2}{dr^2} - \dfrac{1}{r}\dfrac{d\varphi_2}{dr} + \varphi_2\left(\dfrac{n}{\nu} - \alpha^2\right) = 0. \end{cases}$$

Dabei wurde schon berücksichtigt, daß $\beta = in$ und n positiv sein muß.[1]) $\frac{n}{\nu} - \alpha^2$ werde gleich α'^2 gesetzt. Die allgemeinen Lösungen der beiden Differentialgleichungen sind nun:

$$\frac{\varphi_1}{r} = c\,J_1(i\alpha r) + d\,H_1^{(1)}(i\alpha r)$$

$$\frac{\varphi_2}{r} = e\,J_1(\alpha' r) + f\,H_1^{(1)}(\alpha' r).$$

Die Bedingung des Endlichbleibens von φ/r für $r = 0$ ergibt $d = f = 0$. — Also hat man spezieller:

---

1) Dies beweist man folgendermaßen aus der Differentialgleichung selbst, welche im allgemeinen Falle eines beliebigen Profils lautet:

$$\left(\frac{d^2f}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{df}{dr} - \alpha^2 f\right)(\beta - \alpha W) + \alpha f\left(\frac{d^2W}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{dW}{dr}\right)$$
$$= -i\nu\left(\frac{d^4f}{dr^4} - \frac{2}{r}\frac{d^3f}{dr^3} + \frac{3}{r^2}\frac{d^2f}{dr^2} - \frac{3}{r^3}\frac{df}{dr} - 2\alpha^2\frac{df}{dr} + \frac{2\alpha^2}{r}\frac{df}{dr} + \alpha^4 f\right).$$

Setzt man hier $f = f_r + i f_i$, $\beta = \beta_r + i\beta_i$, multipliziert, um die Differentialausdrücke selbstadjungiert zu machen mit r^{-1}, trennt die reellen und imaginären Glieder, multipliziert dann die beiden so erhaltenen Gleichungen bzw. mit f_r/r und f_i/r und addiert und integriert schließlich über den ganzen Rohrquerschnitt, so erhält man bei Anwendung des Greenschen Satzes die Gleichung:

$$-\frac{\alpha}{\nu}\int_0^a\int_0^{2\pi}\left\{\left(W - \frac{\beta_r}{\alpha}\right)\left[\left(\frac{1}{r}\frac{df_r}{dr}\right)^2 + \left(\frac{1}{r}\frac{df_i}{dr}\right)^2 + \alpha^2\left(\frac{f_i}{r}\right)^2 + \alpha^2\left(\frac{f_r}{r}\right)^2\right]\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2W}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{dW}{dr}\right)\left[\left(\frac{f_i}{r}\right)^2 + \left(\frac{f_r}{r}\right)^2\right]\right\} \cdot r\,dr\,d\varphi = 0.$$

Für den uns interessierenden Fall der Poiseuilleschen Strömung folgt daher als ganz allgemeine Bedingung für die Lösbarkeit des Randwertproblems

$$0 = W_{\min} < \frac{\beta_r}{\alpha} < W_{\max}$$

und daher für den Grenzfall verschwindender Strömung $\beta_r = 0$. Analog beweist man für $W \to 0$, $\beta_i > 0$.

$$\frac{\varphi}{r} = c J_1(i\alpha r) + e J_1(\alpha' r).$$

Die Randbedingungen am Rohrumfange fordern schließlich das Verschwinden der Determinante:

$$\begin{vmatrix} J_1(i\alpha a) & J_1(\alpha' a) \\ i\alpha J_0(i\alpha a) & \alpha' J_0(\alpha' a) \end{vmatrix} = 0,$$

worin J_0 die Besselsche Funktion nullter Ordnung bedeutet. Die transzendente Gleichung für β bzw. n lautet daher

$$\frac{\sqrt{\frac{n}{\nu} - \alpha^2} \cdot J_0\left(\sqrt{\frac{n}{\nu} - \alpha^2} \cdot a\right)}{J_1\left(\sqrt{\frac{n}{\nu} - \alpha^2} \cdot a\right)} = \frac{i\alpha J_0(i\alpha a)}{J_1(i\alpha a)}. \tag{8a}$$

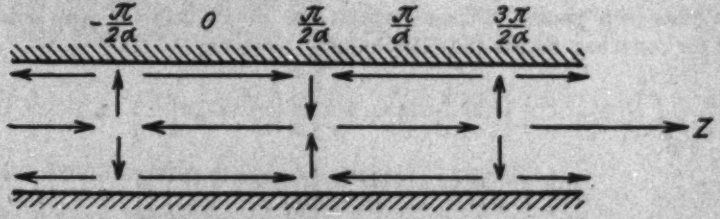
Die am wenigsten gedämpfte Grundschwingung erhalten wir für kleine α. Für letztere wird (8a) zu

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{n}{\nu}} \cdot a J_0\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}} \cdot a\right) = J_1\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}} \cdot a\right).$$

Die kleinste Wurzel dieser Gleichung ist $\sqrt{\frac{n}{\nu}} \cdot a = 5{,}136$, d. h. $n = \frac{26{,}38}{a^2}\nu$. Die Stromfunktion wird allgemein

$$\psi = \left[r J_1(\alpha' r) - r J_1(i\alpha r) \frac{J_1(\alpha' a)}{J_1(i\alpha a)}\right] \cdot e^{-i\alpha z - nt}$$

und entspricht aperiodischen Schwingungen der ganzen Flüssigkeit nach folgendem Schema:



Schwingungen der Poiseuilleschen Strömung bei kleinem αR

In der Figur, die um die z-Achse gedreht zu denken ist, ist die Grundschwingung dargestellt, die Oberschwingungen entsprechen höheren Unterteilungen der Flüssigkeit. Man bemerkt, daß die Verhältnisse noch einfacher sind als für den Fall paralleler Wände, wo gemäß den dort auftretenden ge-

raden und ungeraden Funktionen zwei Systeme von Schwingungen resultieren.

Nunmehr soll zur Aufstellung der transzendenten Gleichung für β übergegangen werden. Die erste der beiden Gleichungen (7) geht, wenn $x = \frac{r^2}{2}$ als neue unabhängige Variable eingeführt wird und $\frac{B i \alpha}{\nu} = \varepsilon_0$, $\frac{1}{2}\frac{i}{\nu}(A\alpha - \beta) - \frac{\alpha^2}{2} = \varepsilon_1$ gesetzt wird, über in

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + f\left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{x}\right) = 0.$$

Diese Laplacesche Differentialgleichung besitzt *nur ein* in Reihenform darstellbares Integral f_1. Für dieses findet man die beständig konvergente Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} f_1 &= \left(x - \frac{\varepsilon_1}{2!}x^2 + \frac{\varepsilon_1^2}{3!\,2!}x^3 - \frac{\varepsilon_1^3}{4!\,3!}x^4 + \ldots\right) \\ &\quad + \left(-\frac{\varepsilon_0}{3!}x^3 + \frac{\varepsilon_0^2}{5!}x^5 - \ldots\right) \\ &\quad + \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_1}{3\cdot 3!}x^4 - \frac{\varepsilon_0\varepsilon_1^2}{3!\,4!}x^5 + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_1^3}{3\cdot 4!\,5!}x^6 - \ldots\right. \\ &= \frac{1}{\varepsilon_1}\sqrt{\varepsilon_1 x}\cdot J_1\left(2\sqrt{\varepsilon_1 x}\right) + \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\left(\sqrt{\varepsilon_0}\cdot x\right) - x\right) \\ &\quad + \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_1}{3\cdot 3!}x^4 - \ldots\right). \end{aligned}$$

Das andere Integral, das einen Logarithmus enthält, werde mit f_2 bezeichnet. Dann ergibt die Integration der zweiten der beiden Differentialgleichungen (7) nach der Methode der Variation der Konstanten

$$\begin{aligned} \frac{\varphi}{r} &= c_1\frac{\pi i}{2}\left\{J_1(i\alpha r)\cdot\int^r H_1^{(1)}(i\alpha r) f_1\left(\frac{r^2}{2}\right)dr\right. \\ &\qquad \left. - H_1^{(1)}(i\alpha r)\cdot\int^r J_1(i\alpha r) f_1\left(\frac{r^2}{2}\right)dr\right\} \\ &\quad + c_2\frac{\pi i}{2}\left\{J_1(i\alpha r)\cdot\int^r H_1^{(1)}(i\alpha r) f_2\left(\frac{r^2}{2}\right)dr\right. \\ &\qquad \left. - H_1^{(1)}(i\alpha r)\cdot\int^r J_1(i\alpha r) f_2\left(\frac{r^2}{2}\right)dr\right\} \\ &\quad + c_3 J_1(i\alpha r) + c_4 H_1^{(1)}(i\alpha r). \end{aligned}$$

Die Bedingung des Endlichbleibens für $r = 0$ ergibt $c_3 = c_4 = 0$. Die Randbedingungen am Rohrumfange liefern dann zwei homogene lineare Gleichungen und das Nullsetzen der Determinante dieser beiden Gleichungen ergibt nach einigen einfachen Umformungen die gesuchte transzendente Gleichung für β:

$$\int_0^a J_1(i\alpha r) f_1\left(\frac{r^2}{2}\right) dr = 0. \tag{8}$$

Für den Fall verschwindender Hauptströmung ($A = B = 0$), d. h. $\varepsilon_0 = 0$ und $2\varepsilon_1 = -\frac{i}{\nu}\beta - \alpha^2 = \frac{n}{\nu} - \alpha^2 = \alpha'^2$ artet $f_1\left(\frac{r^2}{2}\right)$ in $r J_1(\alpha' r)$ aus und man erhält

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^a r J_1(i\alpha r) J_1(\alpha' r)\, dr \\ &= \left. \frac{\alpha' r J_1(i\alpha r) J_0(\alpha' r) - i\alpha r J_0(i\alpha r) J_1(\alpha' r)}{(i\alpha)^2 - \alpha'^2} \right|_0^a \\ &= \alpha' J_0(\alpha' a) J_1(i\alpha a) - i\alpha J_0(i\alpha a) J_1(\alpha' a) = 0, \end{aligned}$$

d. h. die transzendente Gleichung (8a), die oben direkt erhalten wurde.

Von der, sicher sehr langwierigen, vollständigen Auflösung der transzendenten Gleichung (8) wurde jedoch nach einigen orientierenden Vorversuchen vorläufig abgesehen, da ja im Hinblick darauf, daß in der Grenze reibungsloser Flüssigkeit nur die singulären Lösungen $\beta = \alpha(A + Br^2)$ vorhanden sind, kein Zweifel bestehen kann, daß man nur gedämpfte Schwingungen erhalten würde und die Bedeutung des Resultats, wie eingangs erwähnt, darunter leidet, daß ausschließlich zweidimensionale Störungen der Hauptströmung in Erwägung gezogen wurden.

II. Die Stabilitätsgleichung der Couetteschen Strömung zwischen rotierenden Zylindern

Unter Zugrundelegung von Zylinderkoordinaten r, φ, z sei die Geschwindigkeit in der z-Richtung Null und alle sonst auftretenden Größen von z unabhängig. Die zu untersuchende Laminarbewegung habe nur eine Geschwindigkeitskomponente

in der φ-Richtung. Diese Geschwindigkeitskomponente V wird in einer zunächst offen gelassenen Weise von r abhängen, also $V = V(r)$. Für die eigentliche Couettesche Strömung gilt $V(r) = Ar + \frac{B}{r}$, wobei A und B sich aus den Winkelgeschwindigkeiten der beiden konzentrischen Zylinder von den Radien R_1 und R_2 berechnen lassen.

Die Stokesschen Gleichungen lauten in Zylinderkoordinaten unter Berücksichtigung von $w_z = \frac{\partial}{\partial z} = 0$ (u = Geschwindigkeitskomponente in radialer Richtung, v = Geschwindigkeitskomponente in azimutaler Richtung):

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} + u\dfrac{\partial u}{\partial r} + \dfrac{v}{r}\dfrac{\partial u}{\partial \varphi} - \dfrac{v^2}{r} \\ = -\dfrac{\partial p}{\partial r} + \nu\left(\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial u}{\partial r} - \dfrac{u}{r^2} + \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} - \dfrac{2}{r^2}\dfrac{\partial v}{\partial \varphi}\right) \\ \dfrac{\partial v}{\partial t} + u\dfrac{\partial v}{\partial r} + \dfrac{v}{r}\dfrac{\partial v}{\partial \varphi} + \dfrac{uv}{r} \\ = -\dfrac{\partial p}{r\partial \varphi} + \nu\left(\dfrac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial v}{\partial r} - \dfrac{v}{r^2} + \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial^2 v}{\partial \varphi^2} + \dfrac{2}{r^2}\dfrac{\partial u}{\partial \varphi}\right). \end{cases}$$

Führt man zur Befriedigung der Kontinuitätsgleichung

$$(2)\qquad \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial \varphi} = 0$$

die Stokessche Stromfunktion Ψ durch

$$(3)\qquad u = \frac{\partial \Psi}{r\partial \varphi}, \qquad v = -\frac{\partial \Psi}{\partial r}$$

ein und eliminiert den Druck, so erhält man nach einigen Umformungen die partielle Differentialgleichung vierter Ordnung:

$$(4)\quad \frac{\partial}{\partial t}\Delta\Psi - \frac{\partial \Psi}{\partial r}\cdot\frac{\partial}{r\partial \varphi}\Delta\Psi + \frac{\partial \Psi}{r\partial \varphi}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\Delta\Psi = \nu\Delta\Delta\Psi,$$

wobei $\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$.

Teilt man nun die Stromfunktion der Bewegung in eine Grundströmung und eine darüber überlagerte kleine Störung, so ergibt der Ansatz $\Psi = -\int V\,dr + \psi$ bei Vernachlässigung der Quadrate und Produkte von ψ und seinen Ableitungen

$$(5)\quad \begin{cases} \left\{\frac{\partial}{\partial t}+\frac{V}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right\}\cdot \Delta\psi-\left(\frac{d^2V}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}-\frac{V}{r^2}\right) \\ \qquad\qquad \cdot\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=\nu\,\Delta\Delta\psi. \end{cases}$$

In dem uns eigentlich interessierenden Fall der Couetteschen Strömung, d. h. $V=Ar+\frac{B}{r}$, verschwindet der Ausdruck $\frac{d^2V}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}-\frac{V}{r^2}$ und man erhält ersichtlicherweise eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in $\Delta\psi$:

$$(5a)\qquad \left\{\frac{\partial}{\partial t}+\frac{V}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\}\cdot\Delta\psi=\nu\,\Delta\Delta\psi.$$

Wird nun die kleine Störung nach Fourierscher Art in Partialschwingungen zerlegt, so erhält man mit dem Ansatz

$$(6)\qquad \psi=\chi(r)\cdot e^{i(\beta t-\gamma\varphi)}$$

aus (5a), II die beiden gewöhnlichen simultanen Differentialgleichungen zweiter Ordnung:

$$(7)\quad \begin{cases} \frac{i}{\nu}\left[\beta-\gamma\left(A+\frac{B}{r^2}\right)\right]\cdot f=\frac{d^2f}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{df}{dr}-\frac{\gamma^2 f}{r^2} \\ \frac{d^2\chi}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d\chi}{dr}-\frac{\gamma^2\chi}{r^2}=f. \end{cases}$$

Diese beiden Gleichungen sind mit den Randbedingungen $\frac{\chi}{r}=\frac{d\chi}{dr}=0$ für $r=R_1$ und $r=R_2$ zu lösen. Ist f die vollständige Lösung der ersten der Differentialgleichungen (7), II, so liefert die Integration der zweiten nach der Methode der Variation der Konstanten

$$\frac{\chi}{r}=\frac{1}{2\gamma}\left\{r^{\gamma-1}\cdot\int^r r^{-\gamma+1}f\,dr-r^{-\gamma-1}\cdot\int^r r^{\gamma+1}f\,dr\right\}$$

$$\frac{d\chi}{dr}=\frac{1}{2}\left\{r^{\gamma-1}\cdot\int^r r^{-\gamma+1}f\,dr+r^{-\gamma-1}\cdot\int^r r^{\gamma+1}f\,dr\right\}.$$

Wählt man nun als untere Grenze der auftretenden Integrale R_1, so sind die beiden Grenzbedingungen für $r=R_1$ offenbar erfüllt. Die Grenzbedingungen für $r=R_2$ ergeben sodann

$$\int_{R_1}^{R_2} r^{-\gamma+1}f\,dr=0 \quad\text{und}\quad \int_{R_1}^{R_2} r^{\gamma+1}f\,dr=0.$$

Schreibt man die vollständige Lösung f in der Form $f = cf_1 + df_2$, so erhält man die beiden homogenen linearen Gleichungen

$$c\int_{R_1}^{R_2} r^{-\gamma+1} f_1\, dr + d\int_{R_1}^{R_2} r^{-\gamma+1} f_2\, dr = 0,$$

$$c\int_{R_1}^{R_2} r^{\gamma+1} f_1\, dr + d\int_{R_1}^{R_2} r^{\gamma+1} f_2\, dr = 0.$$

Das Nullsetzen der Determinante liefert schließlich die gesuchte transzendente Gleichung für β in vollkommener Analogie zur linearen Strömung zwischen parallelen Wänden in der Form

$$(8)\qquad \begin{cases} \displaystyle\int_{R_1}^{R_2} r^{\gamma+1} f_1\, dr \cdot \int_{R_1}^{R_2} r^{-\gamma+1} f_2\, dr \\ \displaystyle -\int_{R_1}^{R_2} r^{-\gamma+1} f_1\, dr \cdot \int_{R_1}^{R_2} r^{\gamma+1} f_2\, dr = 0. \end{cases}$$

Dabei sind, wie man ohne weiteres sieht, f_1 und f_2 Zylinderfunktionen von der Form:

$$f_{1,2} = Z_{\pm\sqrt{\gamma^2 - \frac{Bi\gamma}{\nu}}}\left(\sqrt{\frac{i}{\nu}(A\gamma - \beta)}\cdot r\right).$$

In der Grenze reibungsloser Flüssigkeit wird (5a), II mit $\nu = 0$ und mit dem Ansatz (6), II zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$(7\,a)\qquad \left(\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\chi}{dr} - \frac{\gamma^2\chi}{r^2}\right)\cdot\left[\beta - \gamma\left(A + \frac{B}{r^2}\right)\right] = 0.$$

Hierzu kommt als Randbedingung, daß χ/r für $r = R_1$ und $r = R_2$ verschwinden muß. Da die allgemeine Lösung des ersten Terms $\chi = cr^\gamma + dr^{-\gamma}$ lautet, folgt $c = d = 0$. In der Grenze reibungsloser Flüssigkeit existieren also wiederum *nur* die singulären Lösungen $\beta = \gamma\left(A + \frac{B}{r^2}\right)$.

Als Resultat unserer Rechnungen muß wohl die Meinung vertreten werden, daß die Ergebnisse der Untersuchung der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden zwar sicherlich, was bisher nicht bewiesen erscheint, die Verhältnisse für zwei-

dimensionale Störungen der eigentlichen Couetteschen Strömung darstellen werden, weshalb von einer Behandlung der transzendenten Gleichung (8), II gänzlich abgesehen wurde, jedoch in Anbetracht der Taylorschen Untersuchungen und der eingangs erwähnten Rechnungen im Falle dreidimensionaler Störungen möglicherweise doch nicht maßgebend sein dürften. Eine Aufklärung der eigentlichen Bedeutung der Taylorschen Untersuchungen für das Turbulenzproblem ist allerdings bisher nicht erfolgt.

Hrn. Professor Hopf möchte ich für vielfache Förderung den herzlichsten Dank aussprechen.

Aachen, Aerodynamisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 31. Mai 1927)

5. *Eine Präzisionsmessung von e/m_0 nach der Methode von H. Busch; von Fritz Wolf*[1])

Einleitung

Bei den bisher ausgeführten Präzisionsbestimmungen des Absolutwertes der spezifischen Ladung des Elektrons im freien Zustande, d. i. des Verhältnisses seiner Ladung e zu seiner Ruhmasse m_0, wird die Messung der magnetischen Ablenkung der Elektronen in Verbindung mit einer Messung der elektrostatischen Ablenkung oder des Entladungspotentials benutzt. Auf Grund einer eingehenden kritischen Betrachtung aller Versuche zur e/m_0-Bestimmung kommt Bestelmeyer[2]) zu dem Resultat, daß als wahrscheinlichster Wert $\frac{e}{m_0} = 1{,}76 \cdot 10^7$ el. m. Einh. mit einer Genauigkeit von ± 1 Proz. anzusehen ist. Nach einer neueren Zusammenstellung von Gerlach[3]) scheint es, als ob die Fehlergrenze dieser Bestimmungen wesentlich kleiner sei, denn die von Gerlach ausgewählten Werte verschiedener Autoren weichen von ihrem Mittelwert ($1{,}766 \cdot 10^7$ el. m. Einh.) nur um 2—3 Promille ab. Immerhin bleibt aber das von Bestelmeyer betonte Bedenken bestehen, daß die Resultate der verschiedenen Autoren wiederum Mittelwerte aus Einzelmessungen sind, die um erheblich höhere Beträge von ihrem Mittel abweichen, so daß der heute allgemein angenommene Wert $1{,}766 \cdot 10^7$ wohl als sehr wahrscheinlich, aber keineswegs als sicher anzusehen ist. Eine Neubestimmung dieser wichtigen Naturkonstanten mit besseren Mitteln erscheint daher als eine wichtige Aufgabe.

Die Grenzen der Genauigkeit der bisherigen Methoden sind im wesentlichen durch folgende zwei Umstände gegeben:

1) Jenaer Dissertation.
2) Vgl. E. Marx, Handb. der Radiologie 5. S. 1.
3) Vgl. H. Geiger und K. Scheel, Handbuch der Physik 22. S. 53.

1. Die Methoden erfordern ein starkes Magnetfeld, das in einer Ebene senkrecht zu seinen Kraftlinien in einem ausgedehnten Bereich homogen sein muß, und dessen absoluter Wert an den einzelnen Punkten dieses Bereiches genau bekannt sein muß. Die Erfüllung dieser Forderung verlangt, wie z. B. die Arbeiten von Bestelmeyer[1]) und Alberti[2]) zeigen, erhebliche experimentelle Mittel.

2. Die genaue Ausmessung der abgelenkten Elektronenbahn ist infolge der Strahlendivergenz nicht sicher; Einstellung auf die Mitte oder den Schwerpunkt des Bündels kann, wie Bestelmeyer[3]) in seiner Zusammenstellung eingehend diskutiert, zu systematischen Fehlern führen.

H. Busch[4]) hat eine Methode angegeben, bei der das ablenkende Magnetfeld in longitudinaler Richtung verläuft; seine Homogenität ist nur in einem Bereiche erforderlich, der vorwiegend in die longitudinale Richtung des Feldes fällt, dagegen senkrecht zur Feldrichtung nur geringe Ausdehnung besitzt. Ein solches Magnetfeld kann mittels einer langen Spule leicht hergestellt werden; sein Absolutwert kann, wenn man durch Relativmessungen die Übereinstimmung des Feldverlaufes mit dem errechneten kontrolliert, aus dem Spulenstrom und den Dimensionen der Spule genau ermittelt werden. Die Methode benutzt die Erscheinung, daß ein divergentes Kathodenstrahlbüschel im longitudinalen Magnetfeld konzentriert wird. Der Konvergenzpunkt wird auf einem Fluoreszenzschirm beobachtet; zwischen seiner Entfernung vom Ausgangspunkt der Elektronen und der magnetischen Feldstärke ergibt sich eine Beziehung, die an Stelle der sonst üblichen Gleichung für die magnetische Ablenkung tritt und, mit der Beziehung zwischen Entladungspotential und kinetischer Energie kombiniert, die spezifische Ladung ergibt. Im Gegensatz zu den früheren Methoden wirkt die Streuung der Kathodenstrahlen bei dieser Methode innerhalb gewisser Grenzen nicht nur nicht störend, sondern ist geradezu notwendig, um eine scharfe Einstellung zu erzielen.

Auf Grund der von Busch mit einfachen Mitteln aus-

1) A. Bestelmeyer, Phys. Ztschr. 12. S. 1107. 1911.
2) E. Alberti, Ann. d. Phys. 39. S. 1133. 1912.
3) Vgl. E. Marx, Handb. der Radiologie. 5. S. 49.
4) H. Busch, Phys. Ztschr. 23. S. 438. 1922.

geführten vorläufigen Messungen, die gute Resultate geliefert hatten, schien es möglich, mit der Methode die bisher erreichte Genauigkeit der e/m_0-Bestimmung auf etwa 1 Promille zu erhöhen. Zu untersuchen, unter welchen Bedingungen sich dies verwirklichen läßt, war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die auf Anregung von Prof. Dr. H. Busch im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt wurde.

I. Das Prinzip der Methode

Ein divergentes Kathodenstrahlbüschel wird einem parallel zur Büschelachse gerichteten, homogenen Magnetfeld unterworfen, wobei die in der Feldrichtung fliegenden Elektronen nicht beeinflußt werden, dagegen die unter einem Winkel zur Feldrichtung verlaufenden Elektronenbahnen bekanntlich[1]) zu Schraubenlinien gekrümmt werden, deren Achsen parallel zur Feldrichtung sind. Die Projektionen dieser Bahnen auf eine zur Feldrichtung senkrechte Ebene sind Kreise, nach deren einmaligem Durchlaufen die Elektronen sich auf Punkten derjenigen Kraftlinien befinden, die sie an ihren Ausgangspunkten verlassen haben.

Es sei:

e die Ladung
m die Masse
$\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit
} des Elektrons,
E die Entladespannung,
$\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke.

$\mathfrak{v}$ wird in 2 Komponenten zerlegt: parallel zur magnetischen Feldrichtung $\mathfrak{v}_z = \mathfrak{v} \cos \alpha$ (Longitudinalgeschwindigkeit) und senkrecht dazu

$$\mathfrak{v}_r = \mathfrak{v} \sin \alpha \text{ (Radialgeschwindigkeit)},$$

wobei α den Winkel bedeutet, den die Austrittsrichtung der Elektronen mit der Feldrichtung bildet. Dann wirkt das Magnetfeld senkrecht zu $\mathfrak{v}_r$ mit der Kraft

$$\mathfrak{K} = e\, \mathfrak{v}_r \mathfrak{H},$$

1) Vgl. z. B. E. Riecke, Wied. Ann. 13. S. 191. 1881.

unter deren Einfluß das Elektron eine Kreisbahn mit dem Radius r beschreibt. Es gilt:

$$\mathfrak{H} e \mathfrak{v}_r = \frac{m \mathfrak{v}_r^2}{r}$$

und

$$r = \frac{\mathfrak{v}_r}{\frac{e}{m} \cdot \mathfrak{H}}.$$

Der Bahnradius ist also proportional der Radialkomponente der Elektronengeschwindigkeit. Die Umlaufzeit

$$\tau = \frac{2\pi r}{\mathfrak{H} \frac{e}{m} r} = \frac{2\pi}{\mathfrak{H} \frac{e}{m}}$$

ist unabhängig vom Radius r; sie ist für alle Elektronen des Büschels gleich, d. h. alle Elektronen treffen nach der gleichen Zeit auf der durch den Ausgangspunkt parallel zur Feldrichtung gelegten Achse ein. Die Entfernung l vom Ausgangspunkt, in der dieses Eintreffen erfolgt, hängt ab von der Longitudinalgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_z$ der Elektronen; sie ergibt sich zu

$$l = \mathfrak{v}_z \cdot \tau = \mathfrak{v} \cdot \cos\alpha \frac{2\pi}{\mathfrak{H} \cdot \frac{e}{m}},$$

d. h. alle Elektronen treffen die Achse in der gleichen Entfernung l vom Ausgangspunkt, falls sie das gleiche $\mathfrak{v}_z$ besitzen oder, da die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ durch das Entladungspotential bestimmt und daher für alle Elektronen gleich ist, ihren Ausgangspunkt unter gleichem Winkel α zur magnetischen Feldrichtung verlassen. Ist das Bündel so eng, daß für alle Elektronen mit genügender Annäherung $\cos\alpha = 1$ gesetzt werden kann, so ist diese Bedingung erfüllt, und alle den Ausgangspunkt verlassenden Elektronen treffen die Büschelachse in der gleichen Entfernung von ihm. Der Vereinigungspunkt stellt ein Bild des Ausgangspunktes dar. Falls die Elektronen von einer Fläche ausgehen — im vorliegenden Falle dient als Ausgangsfläche ein kleines Diaphragma —, so gilt dies für jeden Punkt der Fläche, d. h. die Fläche wird in der Entfernung l von ihr abgebildet. Bringt man an dieser Stelle einen Fluoreszenzschirm an, so kann auf diesem bei konstant gehaltenem Entladungspotential durch Ver-

änderung der Feldstärke $\mathfrak{H}$ ein scharfes Bild des Diaphragmas eingestellt und beobachtet werden. Die Verbindung der Gleichung

$$l = \mathfrak{v} \cdot \cos\alpha \cdot \frac{2\pi}{\mathfrak{H}\frac{e}{m}}$$

mit der Beziehung zwischen Entladungspotential und kinetischer Energie des Elektrons

$$\frac{m}{2}\mathfrak{v}^2 = eE$$

führt durch Elimination von $\mathfrak{v}$ zu

$$l^2 = \frac{8\pi E}{\mathfrak{H}^2 \cdot \frac{e}{m}} \cdot \cos^2\alpha \quad \text{und} \quad \frac{e}{m} = \frac{8\pi^2 E}{\mathfrak{H}^2 l^2} \cdot \cos^2\alpha .$$

Bei scharfer Einstellung werden E und $\mathfrak{H}$ gleichzeitig gemessen.

Im Interesse einer besseren Einstellschärfe liegt es, die Abbildung durch Büschel größerer Öffnung zu erzeugen. Bei genauen Messungen muß man dann dafür sorgen, daß der Wert von $\cos\alpha$ für alle Elektronen des bilderzeugenden Büschels einheitlich ist; d. h. das von einem Punkte des Diaphragmas ausgehende kegelförmige Büschel darf nicht „massiv", sondern muß hohl sein. Die Herstellung eines solchen hohlen Büschels großer Öffnung bietet Schwierigkeiten, weil in einer Braunschen Röhre die Kathodenstrahlen nicht vom Diaphragma, sondern von einem in oder nahe bei der Kathode liegenden Punkte aus divergieren. Busch überwand die Schwierigkeit dadurch, daß er die Kathodenstrahlen die einzelnen Stellen des Bündelquerschnitts nicht gleichzeitig, sondern nacheinander durchlaufen ließ, indem er die Elektronen vor ihrem Durchgang durch das Diaphragma einem magnetischen Drehfeld unterwarf, dessen Kraftlinien senkrecht zur Röhrenachse standen und um diese rotierten. In einem bestimmten Augenblick werden die Elektronenbahnen infolge der magnetischen Ablenkung gekrümmt, treffen schief auf das Diaphragma auf und rotieren dann, weil das ablenkende Feld ein Drehfeld ist, hinter dem Diaphragma um die Röhrenachse auf einem Kegelmantel. Ohne das longitudinale Magnetfeld wurde auf dem Fluoreszenzschirm eine ringförmige Ablenkungsfigur von etwa 4 cm

Durchmesser erzeugt, die sich bei angelegtem und allmählich verstärktem longitudinalen Magnetfeld mehr und mehr zusammenzieht, bis sie die Größe des Diaphragmas erreicht. Die Versuche wurden mit einer gewöhnlichen, mit Influenzmaschine betriebenen Braunschen Röhre ausgeführt, und die Messungen ergaben mit einer Genauigkeit von ± 1 Proz. max. Fehler den zur Zeit wahrscheinlichsten Wert von e/m_0.

II. Ausbau der Methode als Präzisionsmethode

Busch[1]) hat bereits auf die Gesichtspunkte hingewiesen, die beim Ausbau der Methode als Präzisionsmethode zu beachten sind. Es sind dies:

1. *Die Spannungsmessung:* Die bei einer Ionenröhre erforderlichen Spannungen lassen sich elektrostatisch nur mit geringer Genauigkeit messen; überdies liefert die Influenzmaschine keine genügend konstante Spannung. Die Verwendung einer Oxyd- oder Glühkathode bietet jedoch die Möglichkeit, mit weit geringeren Spannungen zu arbeiten, die sich durch eine Dynamomaschine oder Hochspannungsbatterie mit großer Konstanz herstellen lassen und galvanisch sehr genau meßbar sind.

2. *Die Einstellschärfe* kann erhöht werden durch Anbringen eines Fadenkreuzes im Diaphragma, durch Verwendung eines möglichst feinkörnigen Schirmes und durch Herstellung eines genügend großen Öffnungswinkels der die Abbildung bewirkenden Strahlen. Die Streuung dieses Winkels ist auf ein Minimum zu beschränken, indem mit einem so schmalen Bündel gearbeitet wird, als es die Lichtstärke des Bildes erlaubt.

3. *Das Magnetfeld.* Neben sorgfältiger Herstellung der Feldspule ist zu achten auf Vermeidung störender Magnetfelder. Der Einfluß des Erdfeldes kann ausgeschaltet werden durch genaue Anordnung der Spulenachse in der Inklinationsrichtung und durch Kommutation des Spulenfeldes. Andere Störfelder sind möglichst zu vermeiden dadurch, daß man die Versuchsanordnung von größeren Eisenmassen genügend entfernt aufstellt. Die Anforderungen sind aber hier erheblich geringer als bei den früheren Methoden mit

1) H. Busch, a. a. O.

transversalem Magnetfeld, weil die Längskomponenten der Störfelder durch die Kommutation des Feldstromes ausgeschaltet werden; ihre Querkomponenten rufen außer einer geringen Richtungsänderung, der durch kleine Verschiebungen der Spule entsprochen werden kann, nur Größenänderungen zweiter Ordnung hervor. Das magnetische Drehfeld, dessen Streuung in den Beobachtungsraum hinein einen Fehler hervorrufen kann, muß ersetzt werden durch ein elektrisches Drehfeld, das sich gegen den Beobachtungsraum abschirmen läßt, oder durch eine Anordnung, die ein Drehfeld überflüssig macht.

Die durch die endliche Spulenlänge hervorgerufene Inhomogenität des Feldes ist nach der Theorie von Busch[1]) in Rechnung zu setzen.

4. *Die Strommessung* kann durch Verwendung des Kompensationsapparates mit sehr großer Genauigkeit erfolgen. Es ist dabei nur notwendig, daß der Strom während der Zeit zwischen Einstellung des Bildes und Kompensation konstant bleibt.

5. *Elektrische Aufladungen* an den Röhrenwänden rufen Gleichgewichtsstörungen und Intensitätsschwankungen hervor; eine Aufladung des Fluoreszenzschirmes kann systematische Fehler durch Geschwindigkeitsänderungen der Elektronen im Beobachtungsraum zur Folge haben. Röhrenwände und Fluoreszenzschirm müssen daher zur Vermeidung von Aufladungen mit Metallbelegungen von genau definiertem Potential und guter Ableitung nach außen versehen werden.

III. Versuche

A. Vorversuch an einer Ionenröhre

Zur Orientierung über die Verwendungsmöglichkeit eines elektrischen Drehfeldes an Stelle des magnetischen wurden einige Versuche angestellt. Dabei zeigte sich, daß sich bei einer Ionenröhre mit einem elektrischen Drehfeld die gute, störungsfreie Wirkung des magnetischen Drehfeldes nicht erreichen läßt, weil im Entladungsraum, wo das Drehfeld wirksam sein muß, die Leitfähigkeit offenbar zu groß ist.

1) H. Busch, Ann. d. Phys. 81. S. 974. 1926.

Da die Anwendung einer Ionenröhre für Präzisionsmessungen nicht beabsichtigt war, wurden diese Versuche nicht fortgesetzt.

B. Versuche ohne Drehfeld

Eine Möglichkeit, ein genügend divergentes Bündel ohne Anwendung eines Drehfeldes zu erzeugen, scheint darin zu bestehen, daß man die Elektronen von einem kreisförmig gebogenen Glühdraht ausgehen läßt. Untersuchungen dieser Art wurden zunächst angestellt.

a) Experimentelle Einzelheiten

1. *Die Elektronenquelle.* Als solche diente geglühter Wolframdraht verschiedener Herkunft; sein Durchmesser war 0,1 mm und 0,15 mm. Der Glühdraht D (Fig. 1) war durch kleine Messingklemmen (K_2), die in Richtung der Röhrenachse (R) verschiebbar waren, mit einem kurzen Stück Konstantandraht (C) von 1 mm Durchmesser verbunden. Der Konstantandraht war mit dem Einschmelzdraht (E) aus Molybdän mittels eines kleinen Kupferklötzchens (K_1) verlötet. Die Verwendung des Zwischenstückes aus Konstantandraht ist vorteilhaft, weil dieser Draht im Gegensatz zu dem Molybdändraht leicht biegsam ist, so daß die Lage des Glühdrahtes bequem verändert werden kann, und weil der elektrische Kontakt zwischen den Messingklemmen und dem Konstantandraht weitaus sicherer ist als mit dem Molybdändraht. Konstantan wurde gewählt wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit. Die Einschmelzungen sitzen auf einem Glassockel und liegen zur Vermeidung der magnetischen Wirkung des Heizstromes möglichst dicht nebeneinander. Der Glassockel ist mit einem Quecksilberschliff versehen, so daß die Kathode leicht auswechselbar ist. Außer den Einschmelzungen für den Glühdraht trägt der Sockel noch weitere Einschmelzungen für Steuervorrichtungen für die Anfangsrichtung der Elektronen; diese sowie die Formen des Glühdrahtes werden bei den einzelnen Anordnungen besonders behandelt werden. Ehe der Glühdraht ins Vakuum gebracht wurde, wurde er zur Vermeidung von nachträglichen Defor-

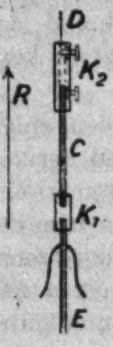


Fig. 1

mationen, die sich sonst während des Betriebes einstellten, kurz in der jeweiligen Form geglüht.

2. *Die Hochspannung* wurde einer Hochspannungsmaschine entnommen, die bis zu 5000 Volt (100 mA Maximalbelastung) lieferte; sie wurde betrieben mit einer 220 Volt-Akkumulatorenbatterie, da sich die Netzspannung als nicht genügend konstant erwies. Die Maschine war außerhalb des Versuchsraumes aufgestellt; die Spannung konnte durch Regelung des Magnetfeldes der Maschine mittels eines am Beobachtungsorte aufgestellten Regulierwiderstandes eingestellt werden.

3. *Die Anoden und Diaphragmen* wurden in verschiedenen Formen hergestellt aus Elektrolytkupferblech oder auf galvanoplastischem Wege und durch Platineinschmelzungen an eingeschraubten Kupferstäbchen in der Röhre befestigt. Das Diaphragma hatte einen Durchmesser von 1,5 mm; die Fadenkreuze bestanden aus Kupferdraht von 0,12 mm Durchmesser.

4. *Die Fluoreszenzschirme* wurden auf möglichst planen, einseitig mattierten Glasscheiben durch Bestäuben mit Gieselschem Zinksulfid der Chininfabrik Braunschweig hergestellt. Das Zinksulfid wurde, nachdem es durch Bearbeitung im Mörser möglichst fein zerteilt worden war, durch poröse Leinwand auf die mit verdünntem Wasserglas leicht bestrichene mattierte Seite des Schirmes gesiebt. Der Rand des Schirmes wurde vorher in einer Breite von 5 mm elektrolytisch verkupfert; ferner wurde der fertige Schirm mit einer etwa 30 $\mu\mu$ dicken Schicht Nickel mittels Kathodenzerstäubung belegt. Diese beiden Maßnahmen dienen zur guten Ableitung von sich etwa bildenden Aufladungen des Schirmes nach außen. Die Helligkeit des Bildes wurde durch die Nickelschicht kaum verringert, der Energieverlust beträgt bei 30 $\mu\mu$ Schichtdicke etwa 15 Proz.[1]), die Flächenleitfähigkeit ist etwa 0,03 Ω^{-1}.[2]) Über die Größe des ohne diese Vorsichtsmaßregeln entstehenden Fehlers wurden keine Versuche angestellt. Der Schirm, das den gesamten Beobachtungsraum

1) O. Klemperer, Ztschr. f. Phys. 84. S. 533. 1925.
2) A. Riede, Ann. d. Phys. 45. S. 904. 1914.

umhüllende Messingdrahtnetz, das Diaphragma und die Anode waren miteinander verbunden und geerdet.

5. *Zum Evakuieren* diente eine Quarzstufenstrahlpumpe von Hanff und Buest mit einer rotierenden Ölpumpe als Vorpumpe. Zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe erwies sich eine Kochsalz-Eismischung als ausreichend. Mit den Versuchen wurde erst begonnen, nachdem die Entladung in einem Geisslerrohr ausblieb.

6. *Die Heizbatterie* war gut isoliert aufgestellt; je nach Art und Form des Glühdrahtes schwankte die Heizspannung zwischen 6 und 10 Volt, die Stromstärke zwischen 2 und 3 Amp.

7. *Das magnetische Feld.* Die zur Erzeugung des Magnetfeldes verwendeten Spulen hatten eine Länge von 60 bzw. 85 cm. Sie waren auf Messsingrohr von etwa 10 cm Durchmesser und 2 mm Wandstärke gewickelt. Das Rohrmaterial wurde, wie alle in der engeren Apparatur befindlichen Messingteile, mit einem empfindlichen astatischen Nadelpaar auf Eisenfreiheit untersucht. Kleinere bearbeitete Teile wurden zuvor in verdünnter Schwefelsäure abgekocht. Zwei Magnetnadeln von etwa 6 cm Länge waren übereinander an einem Kokonfaden aufgehängt; der Ausschlag des Nadelpaares bei Annäherung einer Fe_2Cl_6-Lösung ($\varkappa \approx 6 \cdot 10^{-5}$) auf etwa 1 mm Abstand war bei Spiegelablesung in 1 m Skalenabstand etwa 4 cm. Messingstücke, die einen größeren Ausschlag hervorriefen, wurden nicht verwendet. Dann wurde das Rohr genau auszentriert und mit einem Rundgewinde von etwa 1,6 mm Ganghöhe versehen. Nach Bestreichung mit Schellack wurde in das Gewinde eine Lage doppeltumsponnener Kupferdraht gewickelt. Die Spule wurde so aufgestellt, daß ihre Achse mit der Inklinationsrichtung übereinstimmte. Die genaue Bestimmung dieser Richtung erfolgte mit einem Rotationsinklinatorium nach Weber. Fig. 2 zeigt die Lagerung der Spule (S) auf zwei Klötzen (K_1, K_2). Diese sind verbunden mit einem Brett, das in einer Führung auf einem stabilen Holzgestell (G) parallel zur Spulenachse um etwa 50 cm verschiebbar ist. Das Gleichgewicht wird in jeder Lage durch ein Bleigewicht (B) gehalten. Der Klotz K_2 kann auf dem Grundbrett in horizontaler Richtung verschoben werden; außerdem sind an ihm unter 45°

zu dieser Richtung zwei Schrauben (F) angebracht, auf deren Spitzen die Spule ruht. Dadurch ist es möglich, die Spule während des Betriebes um K_1 als Drehpunkt in einem Bereiche von mehreren Zentimetern allseitig zu schwenken. Es zeigte sich, daß diese Vorrichtungen notwendig waren, um die Spulenachse genau in Übereinstimmung mit der Symmetrieachse der Röhre zu bringen. Die Röhre (R) ruht mit ihrem unteren

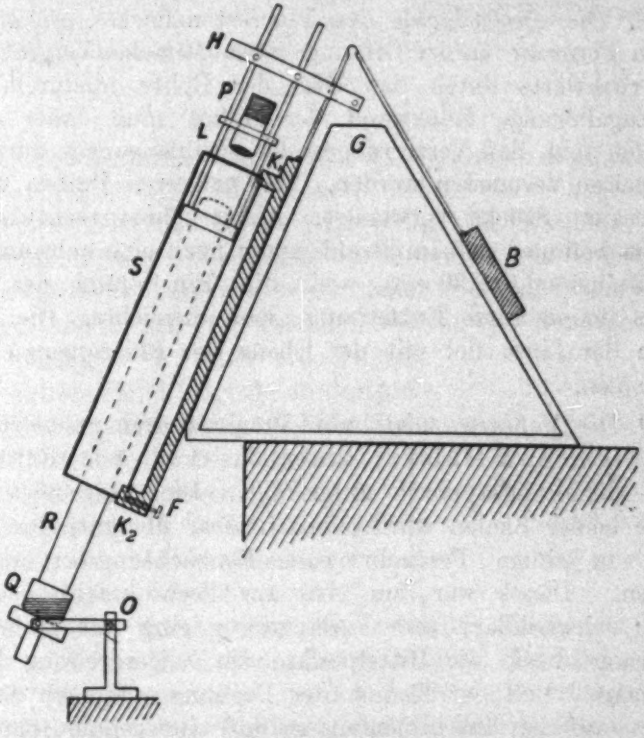


Fig. 2

Ende, dem Quecksilberschliff (Q), in einer allseitig verstellbaren Holzfassung (O), das obere Ende wird durch eine geeignete Vorrichtung (H) gehalten. Mit dieser verbunden ist ein Halter für ein rechtwinkliges Prisma (P) und eine Linse (L), welche beide zur Beobachtung des Fluoreszenzfleckes dienen. Die Stromzuführung zur Spule war bifilar, als Rückleitung diente das Spulenrohr selbst. Die zur Einregulierung des Spulenstromes eingeschalteten Widerstände waren wegen ihrer

magnetischen Felder etwa 4 m entfernt aufgestellt. Die Regulierung erfolgte durch Schnurübertragung vom Beobachtungsort an der Röhre aus. Ein induktions- und eisenfreier Widerstand zur Feinregulation war unmittelbar zu betätigen; eine Verschiebung um 1 cm auf ihm bewirkte eine Stromänderung um etwa 1 Promille. Ein Pol der stromliefernden Batterie war geerdet; mit ihm war das Gehäuse der Spule verbunden.

8. *Die Beobachtung* des Fluoreszenzfleckes erfolgte mit einem Fernrohr großer Öffnung (etwa 10fache Vergrößerung) von rückwärts durch das Glas der Röhre hindurch. Die halbkugelförmige Rückwand der Röhre muß daher so beschaffen sein, daß Verzerrungen des Strahlenganges durch Unebenheiten vermieden werden. Von mehreren Proben wurden die besten Stücke verwendet. Außer einem rechtwinkligen Prisma befindet sich im Strahlengang noch eine achromatische Vorsatzlinse ($f = 30$ cm), weil die Einstellung des Fernrohres für so kurze Entfernung nicht ausreichte. Die Brennebene der Linse fiel mit der Ebene des Fluoreszenzschirmes zusammen.

9. *Die Meßinstrumente*, zwei Präzisionsdrehspulinstrumente von Siemens & Halske, waren in etwa 4 m Entfernung vom Ablenkungsapparat aufgestellt. Die verwendeten Bereiche beider Skalen wurden unmittelbar übereinander gleichzeitig in einem Fernrohr vom Beobachtungsort aus abgelesen. Dieses war um eine zur Fernrohrachse parallele Achse schwenkbar; ihre Verlängerung ging mit großer Annäherung durch die Mittelpunkte der Zeigerdrehung der Instrumente, und der Radius der Drehung entsprach dem der Skalen auf den Instrumenten, so daß eine genaue, parallaxefreie Ablesung gewährleistet war. Der Strommesser diente bei den endgültigen Messungen nur zur Orientierung über die Stromstärke, die Messung selbst wurde mit dem Kompensationsapparat vorgenommen.

b) Die Versuchsanordnungen und Beschreibung der Versuche

Der im Prinzip bereits angedeutete Versuch wurde mit einer Röhre unternommen, deren Gestalt Fig. 3 zeigt. F stellt den Fluoreszenzschirm dar; B ist der durch ein geerdetes

Messingdrahtnetz N abgeschirmte Beobachtungsraum. In einer Entfernung von etwa 30 cm vom Schirm entfernt befindet sich bei A die Anode, ein 10 mm langer Kupferzylinder von

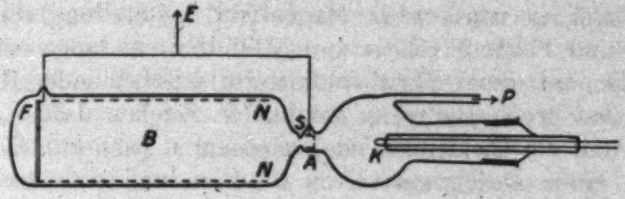


Fig. 3

10 mm Durchmesser. Im Boden des Zylinders befindet sich das Diaphragma mit Fadenkreuz, und in einem kugelförmig erweiterten Teile der Röhre sitzt bei K die Kathode. S ist eine Einschnürung der Röhre, die einerseits zur Befestigung der Anode dient, andererseits verhindern soll, daß Elektronen zwischen Anode und Glaswand hindurch in den Beobachtungsraum gelangen. P führt zur Pumpe, E zur Erde. Fig. 4 zeigt die in der Aufsicht gesehene Anordnung der Kathode. Der Glühdraht D besteht aus zwei halbkreisförmig gebogenen Teilen; die Stromzuführung E_1 haben beide Teile gemeinsam, die beiden anderen getrennt eingeschmolzenen Zuführungen E_2, E_3 werden außen durch einen Schleifdraht überbrückt; der Strom wird am Schleifkontakt zugeführt. Dadurch ist es möglich, die Stromstärke in den beiden nie völlig gleichlangen Drähten so zu regulieren, daß die Temperatur in ihnen etwa die gleiche ist, und beide gleich stark emittieren. Der Durchmesser des Drahtkreises ist von der Größenordnung 1 cm. Der Draht D ist konzentrisch umgeben von einem Zylinder Z aus Molybdänblech, und innerhalb des Kreises befindet sich eine konzentrische Platte P aus Molybdänblech. Diese beiden Teile sind verschiebbar in der Richtung der Röhrenachse und besitzen getrennte, biegsame Ableitungen nach außen. Sie befinden sich auf Kathodenpotential, und ihr Zweck ist, die Feldverteilung in der Umgebung der Kathode so zu gestalten, daß der Hauptteil der Elektronen durch das

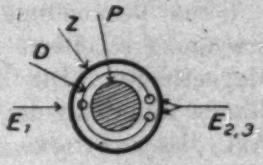


Fig. 4

Diaphragma hindurchgelangt. Die Abstände der Kathodenteile voneinander sind von der Größenordnung 1 mm, sie konnten durch Verwendung verschieden großer Einzelteile variiert werden.

Zunächst wurde ohne Magnetfeld die Stellung von Zylinder Z und Platte P relativ zum Glühdraht so lange verändert, bis die auf dem Fluoreszenzschirm erscheinende Ringfigur möglichst große Helligkeit zeigte, ein Zeichen dafür, daß der Hauptteil der Elektronen das Diaphragma passierte. Der Ring hatte einen Durchmesser von 3—5 cm und eine Breite von einigen Millimetern. Die Intensität war völlig ausreichend, nur die Stellen blieben dunkel, die den Enden des Glühdrahtes entsprachen, die infolge der Wärmeableitung weniger oder gar keine Elektronen emittieren. Um diese Einstellung leichter zu erreichen, wurden an die Steuervorrichtungen Z und P Hilfsspannungen gelegt, die sich im Bereiche von —100 bis +100 Volt von außen variieren ließen. Dadurch erübrigte sich bis zu einem gewissen Grade das mühsame, stets mit Öffnen der Röhre verbundene Justieren durch Biegen.

Die Verwendung dieses hohlen Strahlenkegels zur Bilderzeugung scheiterte nun an der Wirkung des hinzutretenden Magnetfeldes. Die Kathode befand sich etwa 5 cm vom Rande innerhalb der Spule und etwa 6 cm von der Anode. Auf dieser Strecke unterliegen die Elektronen bereits der starken Magnetfeldwirkung und werden von ihren nahezu geradlinigen Bahnen abgelenkt. Zur Erläuterung dient die Fig. 5, welche die Projektion der Elektronenbahnen auf eine Ebene senkrecht zur Röhrenachse darstellt, G ist der Glühdraht, D das Diaphragma. Man sieht, daß die Bahnen der normal zur Glühdrahtoberfläche austretenden und ohne Magnetfeld auf das Diaphragma hinzielenden Elektronen durch das Magnetfeld in der Projektion zu Kreisen gekrümmt werden und infolgedessen die

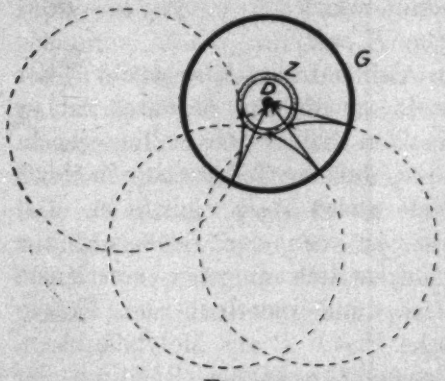


Fig. 5

Röhrenachse nicht mehr erreichen können, vielmehr in einer zum Diaphragma konzentrischen Zone (Z) auf den Diaphragmenträger auftreffen. Ein Erreichen des Diaphragmas wäre für die Elektronen nur möglich, wenn sie den Glühdraht schief zu seiner Normalen verlassen würden. Wegen des starken elektrischen Feldes am Glühdraht tritt aber die Hauptmasse der Elektronen in angenähert normaler Richtung aus, und hierin liegt offenbar eine prinzipielle Schwierigkeit der Anordnung. Infolge dieser Erscheinung entsprach die Intensität des beobachteten Bildes bei weitem nicht derjenigen des ohne Magnetfeld beobachteten Ringes, weil nur die wenigen Streuelektronen zu seiner Erzeugung beitragen können. Überdies waren die Bilder wegen der verschiedenen Austrittsrichtungen der Elektronen unscharf; eine Blendenanordnung zur genauen Fixierung des Winkels α würde aber die Lichtstärke noch weiter herabsetzen und Beobachtungen unmöglich machen. Bestätigt wurde diese Überlegung durch die Beobachtung, daß die Bilder sehr lichtstark wurden, sobald die ringförmige, elektronenreiche Zone mittels eines von außen genähertem Stabmagneten so verlagert wurde, daß das Diaphragma in ihren Bereich gelangte. Es war dabei ohne Einfluß, ob der angenäherte Pol der Nord- oder Südpol des Magneten war.

Es sei noch kurz eine Variation der Anode erwähnt, bei der dieser die Form eines nach dem Fluoreszenzschirm hin offenen Kegels gegeben wurde, dessen Spitze durchbohrt war und das Diaphragma darstellte.[1]) Obwohl bei dieser Anordnung das elektrische Feld in der Umgebung des Diaphragmas stärker als bei der bisherigen war, und mehr Elektronen durch das Diaphragma hindurchfliegen mußten, war die Erhöhung der Intensität nicht ausreichend.

Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Elektronenbahn vor dem Diaphragma wird um so geringer, je näher sich die Kathode am Diaphragma befindet. Andererseits würden aber bei zu großer Annäherung sowohl das Magnetfeld des Heizstromkreises als auch das elektrische Feld durch das Diaphragma hindurch noch wirksam sein und Unsicherheiten

1) W. Rogowski und W. Grösser, Arch. f. Elektrotechnik 15. S. 382. 1925.

im Verlaufe der Elektronenbahnen kurz hinter dem Diaphragma bedingen.

Nachdem die störende Wirkung des Magnetfeldes bei dem eben behandelten Versuche erkannt war, wurde jetzt versucht, das Magnetfeld zwischen Kathode und Diaphragma für den angestrebten Zweck in der Weise nutzbar zu machen, daß man eine angenähert punktförmige Kathode verwendet und die von ihr divergent ausgehenden Elektronen durch das Magnetfeld auf dem Diaphragma konzentriert. Nimmt man z. B. der Einfachheit halber zunächst an, daß die Elektronen die Kathode mit voller Geschwindigkeit verlassen, so kann man die gewünschten Verhältnisse dadurch herstellen, daß man die Spule so lang macht, daß sie über den Entladungsraum hinausragt, und den Abstand zwischen Kathode und Diaphragma ebenso groß macht wie den Abstand zwischen Diaphragma und Fluoreszenzschirm. Herrscht nun zwischen Kathode und Diaphragma das gleiche Magnetfeld wie zwischen Diaphragma und Fluoreszenzschirm, so werden die von der Kathode divergent austretenden Elektronen auf dem Diaphragma konzentriert, falls das Magnetfeld die geeignete Stärke besitzt. In Wirklichkeit erreichen die Elektronen ihre volle Geschwindigkeit jedoch erst an der Anode, so daß ihre mittlere Geschwindigkeit vor dem Diaphragma kleiner ist als hinter dem Diaphragma. Die mittleren Feldstärken für die gleiche Konzentration des Bündels vor und hinter dem Diaphragma werden daher etwas voneinander abweichen.

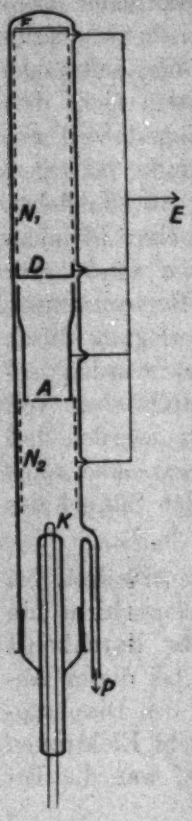


Fig. 6

Fig. 6 zeigt die Röhre, mit der diese Versuche ausgeführt wurden. Sie besteht aus einem etwa 70 cm langen Glasrohre mit einem inneren Durchmesser von 4,6 cm. In der Röhre befinden sich der Fluoreszenzschirm F, die Messingdrahtnetze N_1 und N_2, der Diaphragmenträger D, der eng am Glasrohr anliegt und außer dem Diaphragma in der Mitte noch einige Öffnungen am Rande zur besseren Evakuierung

des Beobachtungsraumes besitzt, ferner die Anode *A* und die Kathode *K*. Die Anode ist ein 13 cm langes Kupferrohr mit Boden, in dem ein kreisförmiger, zum Rohre konzentrischer Schlitz von etwa 40 mm Durchmesser und 1,5 mm Breite eingefräst ist; dadurch wird aus dem „massiven" Bündel der Elektronen ein hohles ausgeblendet. In der Anodenmitte befindet sich eine kleine verdeckbare Durchbohrung, welche dazu dient, die Achse Diaphragma-Anodenmitte (Mitte der Schlitzblende) festzustellen und die Kathode danach zu richten. Die Kathode besitzt geringe Ausdehnung; der Glühdraht ist umgeben von einem Molybdänzylinder, der mit einem durchbohrten Deckel versehen werden kann.

Entsprechend dem oben angedeuteten Prinzipe wurde zu diesen Versuchen eine längere Spule als bisher verwendet; ihre Länge war 85 cm. Die angenäherte Einstellung der mittleren Feldstärke im Entladungsraum wurde durch Verschieben der Spule in ihrer Längsrichtung vorgenommen. Die günstigste Stellung war die, bei der sich der untere Rand der Spule etwa an der Kathode befand; dann war der Fluoreszenzfleck am lichtstärksten. Zur genaueren Abgleichung wurde das der Kathode benachbarte Ende der Spule in einer Breite von etwa 6 cm mit einer zweiten Wickelung versehen, die mit einem Hilfsstrome gespeist wurde. Durch Variation dieses Hilfsfeldes wurde zunächst erreicht, daß die Intensität des auf dem Fluoreszenzschirme beobachteten Ringes ein Maximum hatte; daraus konnte geschlossen werden, daß der erste Konvergenzpunkt des Bündels in das Diaphragma fiel. Nun wurde durch Änderung des Hauptfeldes der Durchmesser des Ringes mehr und mehr verkleinert, bis er in ein Diaphragmenbild überging, wobei durch Nachstellen des Hilfsstromes immer wieder auf maximale Helligkeit geachtet wurde.

Zunächst wurde der Einfluß der Glühdrahtform auf die Bildgüte untersucht. Es wurden Drähte verwendet, die schraubenlinienförmig gewunden waren, mit Windungsdurchmessern und -abständen von einigen Millimetern. Die Zahl der Windungen schwankte zwischen 1 und 6. Die Achse der Schraubenlinie verlief senkrecht zur Röhrenachse. Mit solchen Drahtformen wurden die besten Bilder erzielt. Weniger gute und insbesondere lichtschwächere Bilder wurden bei flachen Drahtformen (flache Spiralen, zickzackförmig gebogene Drähte) be-

obachtet. Bei Untersuchungen über den Einfluß der Stellung des Drahtes zum Molybdänzylinder zeigte sich, daß Verschiebungen des Drahtes von der Deckelebene bis etwa 2 mm unterhalb des Deckels ohne Einfluß auf Intensität und Schärfe des Bildes blieben. Stellungen außerhalb dieses Bereiches waren ungünstig. Versuche, die Intensität des Bildes zu erhöhen durch Verwendung größerer Deckelöffnungen oder völlige Entfernung des Deckels hatten keinen Erfolg. Ferner wurde die Stromverteilung innerhalb der Röhre untersucht. Falls das Magnetfeld nicht eingeschaltet war, fielen auf die Anode A etwa 10 Proz., auf das Netz N_2 etwa 90 Proz. des Stromes. Beim Einschalten des Magnetfeldes änderte sich das Verhältnis von 9:1 auf etwa 5:5.

Die mit der besprochenen Anordnung erzeugten Bilder waren aus verschiedenen Gründen auch im besten Falle nicht geeignet, um genaue Messungen mit ihnen vorzunehmen. Die Beobachtung wurde zunächst dadurch gestört, daß die Bilder außer dem Fadenkreuz Stellen verschiedener Intensität zeigten, deren Auftreten von der Glühdrahtform abhängig war. Dem Bilde des Fadenkreuzes überlagerte sich offenbar ein Bild des Glühdrahtes. Ferner war die Schärfe des Bildes ungenügend, weil die Schlitzblende zu breit, und infolgedessen die Streuung des Winkels α zu groß war; eine engere Schlitzblende war aber wegen der geringen Lichtstärke nicht verwendbar. Insbesondere aber waren genaue Messungen deshalb nicht möglich, weil ein Optimum der Bildschärfe, auf das eingestellt werden soll, nicht vorhanden war. Der Feldstrom konnte um mehrere Promille verändert werden, ohne daß sich dies in der Schärfe des Bildes bemerkbar machte. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß das bilderzeugende Büschel nicht diffus ist. Zur Erklärung sei als Kathode eine kleine Kugel angenommen. Den die Kugel verlassenden Elektronen ist in jedem Punkte durch das starke elektrische Feld in Umgebung der Kathode eine bestimmte, zur Kugeloberfläche annähernd normale Richtung zugeordnet. Von der Gesamtheit der Elektronen wird durch die Ringblende ein Teil von Elektronen gleicher Austrittsrichtung ausgeblendet, d. h. die an das Diaphragma gelangenden Elektronen rühren von einer der ausgeblendeten Austrittsrichtung entsprechenden kleinen ringförmigen Zone der Kugeloberfläche her, die im Diaphragma abgebildet wird. Die Bildpunkte im Diaphragma werden nun von den Elektronen

wiederum nur in einer bestimmten Richtung verlassen, zwar divergent zur Feldrichtung, aber nicht diffus. Denkt man sich den Fluoreszenzschirm in Richtung der Röhrenachse verschoben, während die Feldstärke unverändert bleibt, so wird an jeder Stelle des Schirmes eine Abbildung der Ringzone entstehen. Dabei wird sich mit der Stellung des Schirmes nur die Größe des Bildes ändern, während die Schärfe stets gleichbleiben wird. Bei festgehaltenem Schirme kann man die gesuchte Feldstärke nur dadurch ermitteln, daß man auf den kleinsten Durchmesser des Ringbildes einstellt. Es zeigte sich, daß eine solche Einstellung nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich war. Wenn dagegen die von einem Punkte der Ausgangsfläche kommenden Elektronenstrahlen diffus sind, so entstehen an dem Durchgangspunkt der Elektronenbahnen durch die Büschelachse Schnittpunkte der diffusen Strahlen, und erst dadurch wird eine durch größte Schärfe ausgezeichnete Ebene bestimmt, auf die dann die Feldstärke genau eingestellt werden kann.

Eine merkliche, wenn auch nicht befriedigende Verbesserung wurde erzielt, nachdem die Röhre um 15 cm verlängert und die Kathode um die gleiche Länge zurückgesetzt worden war. Die Kathode befand sich jetzt weit außerhalb der Spule; die Wirkung des Magnetfeldes begann etwa in der halben Entfernung zwischen Kathode und Schlitzblende. Bei diesen Versuchen ließen die Bilder eine Einstellung der Feldstärke auf Schärfe auf etwa $\pm 2{,}5$ Promille zu.

IV. Die endgültige Anordnung und Vorversuche

Da es offenbar nicht möglich ist, die Elektronen von einem Punkte des Diaphragmas gleichzeitig in mehreren Richtungen austreten zu lassen, so muß dies nacheinander geschehen, und bei den endgültigen Versuchen wurde deshalb auf die Anwendung eines Drehfeldes zurückgegriffen.

Fig. 7 zeigt die verwendete Röhre. Sie besteht aus einem gleichweiten Rohr von etwa 70 cm Länge und 48 mm innerem Durchmesser. Die Anordnung der Kathode K weicht von der bisherigen nicht ab, desgleichen der Fluoreszenzschirm F und die Abschirmungsnetze N_1 und N_2. Die Anode A ist ein 15 cm langes, gut auszentriertes Kupferrohr von 0,5 mm Wandstärke, dessen Lage mittels zweier in das Glasrohr genau passenden Kupferringen R_1 und R_2 fixiert war, und das außerdem an drei

Stellen an Platineinschmelzungen gehalten wurde. Seitlich hatte des Rohr eine Anzahl Öffnungen zur besseren Evakuierung. Das Rohr wurde mit zwei Deckeln versehen; der eine, D, stellt den Diaphragmenträger dar. Der Deckel B am anderen Ende des Rohres trägt eine zur Rohrachse konzentrische Schlitzblende. Wegen der sehr wichtigen guten Zentrierung wurden alle Teile der Anode mit großer Sorgfalt hergestellt. Um jederzeit einen bequemen Zugang zu B zu haben, wurde die Röhre bei S mit einem Schliff versehen; dadurch war es möglich, die Verhältnisse bei B in den Vorversuchen systematisch zu untersuchen. Der Schliff wurde mit weißem Siegellack gedichtet und unter Anwendung elektrischer Heizung geöffnet und geschlossen. Dieses Verfahren bewährte sich sehr gut.

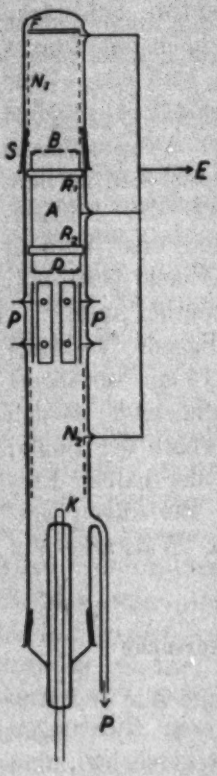


Fig. 7

Bei P sind 6 Platten aus Elektrolytkupfer angeordnet, die als Elektroden für das elektrische Drehfeld dienen. Je zwei der Platten stehen sich diametral gegenüber, jede Platte wird mittels zweier Platineinschmelzungen gehalten. Die Platten sind 10 cm lang, 1,6 cm breit und 1 mm stark. Der senkrechte Abstand zweier gegenüberliegender Platten ist 3,7 cm; der Abstand ihres oberen Randes vom Diaphragmenträger etwa 1 cm. Die Platten wurden mit großer Sorgfalt eingeschmolzen; zur Erleichterung dieser Arbeit wurde ein genauer Sechskant aus Hartholz angefertigt, durch den die Platten während des Einschmelzens in der vorgeschriebenen Lage gehalten wurden. Er hatte einen zylindrischen Ansatz, der genau in die Röhre paßte und zentrisch durchbohrt war. Später wurde er als Hilfsmittel zur guten Zentrierung der Kathode verwendet; zunächst wurde durch die Bohrung das Diaphragma und eine kleine Öffnung in der Mitte von B visiert, dann wurde in die Bohrung eine Spitze eingeschraubt, die bis zur Kathode reichte, und nach der diese zentriert wurde. Auf diese Weise wurden alle Teile der Röhre: Kathode, Drehfeldelektroden, Diaphragma und Schlitzblende gut ausgerichtet.

Der Drehstrom wurde einem entfernt aufgestellten Motorumformer entnommen, der mit 32 Volt Gleichspannung betrieben wurde, und durch drei kleine, in Stern geschaltete Transformatoren (Übersetzungsverhältnis etwa 33) auf etwa 300 Volt eff. hinauftransformiert. Aus 12 zur Verfügung stehenden Transformatoren wurden drei mit großer Annäherung gleiche ausgesucht. Vor jedem Transformator war noch ein kleiner Widerstand zum Nachregulieren eingeschaltet. Die Sekundärseiten der Transformatoren waren mit je zwei gegenüberliegenden Elektroden verbunden; die Mitten der Sekundärwicklungen waren geerdet.

In den Vorversuchen wurde zunächst die Wirksamkeit des Drehfeldes untersucht. Zu diesem Zwecke wurde in das Anodenrohr an Stelle des Deckels *B* ein Fluoreszenzschirm eingesetzt. Der von der Glühkathode herrührende, durch das Diaphragma hindurchgetretene Lichtschein war deutlich sichtbar; an derselben Stelle erschien der schwache Fleck des unabgelenkten Elektronenstrahles und nach Einschalten des Magnetfeldes auch der helle Fleck des konzentrierten Bündels. Zu diesem Mittelpunkt konzentrisch mußte sich bei eingeschaltetem Magnetfeld die durch das Drehfeld entstehende Ringfigur anordnen. Dies wurde durch geringe Verschiebungen an den Widerständen vor den Transformatoren erreicht. Die Ringfigur zeigte bis zu einem Durchmesser von etwa 27 mm keine Abweichung von der Kreisgestalt. Wurde die Amplitude des Drehfeldes noch weiter vergrößert, so ging der Kreis allmählich in ein Sechseck über. Daher wurde für den Blendendurchmesser 27 mm gewählt. Versuche mit eingesetzter Blende und einem unmittelbar dahinter befindlichen Fluoreszenzschirm zeigten, daß die Ringfigur die Blendenöffnung völlig bedeckte. Hierbei wurde die Spule von 60 cm Länge verwendet; eine Spule von 85 cm Länge erwies sich als ungünstig, weil hiermit die Kreisfigur bereits bei einem Durchmesser von etwa 20 mm begann, in ein Sechseck überzugehen. Die Versuche wurden bei einer Feldstärke angestellt, die für die e/m-Bestimmung der herrschenden Entladungsspannung etwa entsprach. Nachdem nun die Erscheinungen bei *B* eingehend untersucht worden waren, wurde der Fluoreszenzschirm an seinen eigentlichen Platz gebracht, an dem die Abbildung des Fadenkreuzes beobachtet werden konnte.

Bei der Wahl der Breite der Schlitzblende ist zu beachten, daß die Breite bestimmend ist für die Streuung des Winkels α, unter dem die Elektronen einen Punkt des Diaphragmas verlassen. Die durch die Mitte der Blende gehenden Strahlen vereinigen sich an anderer Stelle als die Randstrahlen, wodurch die Schärfe der Abbildung beeinflußt wird. Nachdem mit einer Schlitzbreite von 1,5 mm die nötige Schärfe nicht erreicht werden konnte, wurden engere Blenden verwendet, bis bei einer Breite von 0,6 mm die Einstellung auf Schärfe so war, daß der Magnetisierungsstrom um etwa $\pm 0{,}8$ Promille verändert werden mußte, um eine merkliche Unschärfe festzustellen. Es ist zu beachten, daß auch bei sehr enger Blende nie die Gesamtfläche des Diaphragmas scharf abgebildet werden kann, sondern nur ein Punkt derselben, und zwar bei genauer Zentrierung von Diaphragma, Blende, Magnetfeld und Drehfeld die Mitte des Fadenkreuzes. Dies wurde experimentell bestätigt und war zugleich ein Kriterium für die genaue Zentrierung. — Ein Einfluß der Glühdrahtform auf die Bildgüte konnte nicht beobachtet werden. Lichtstärke und Schärfe waren für genaue Messungen geeignet.

V. Die Messungen

a) Berechnung und Ausmessung des Magnetfeldes

Die Dimensionen der Spule waren:

Äußerer Durchmesser	= 11,10 cm
Durchmesser des Drahtes	= 0,15 „
Mittlerer Durchmesser	= 10,95 „
Radius R	= 5,475 „
Länge $2z_0$	= 60,306 „
z_0	= 30,153 „

Die Länge $2z_0$ wurde mit einem Kathetometer gemessen. Die Gesamtwindungszahl wurde festgestellt durch Abzählen der vollen Windungen, sie betrug

$$N = 380.$$

Dann ist die Windungszahl pro Zentimeter

$$n = 6{,}30_1.$$

Eine Berechnung aus der Ganghöhe des Gewindes ergab $n = 6{,}299$.

Die maximale Feldstärke in der Mitte der Spule berechnet sich mit diesen Größen nach der Formel

$$\mathfrak{H}_0 = \frac{1}{5}\pi n J \frac{2}{\sqrt{1+\frac{R^2}{z_0^2}}} \qquad (J \text{ in Amp.})$$

$$\underline{\text{zu } 7{,}791 \cdot J.}$$

Die Berechnung der Feldstärke als Funktion des Abstandes z von der Mitte erfolgt mittels Reihenentwicklung.[1]) Es ist

$$f(z) = \frac{1}{5}\pi n J \left\{ \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{R}{z_0 - z}\right)^2}} + \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{R}{z_0 + z}\right)^2}} \right\} = \mathfrak{H}_0 \cdot h(z),$$

wobei

$$h(z) = 1 - a\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 - b\left(\frac{z}{z_0}\right)^4 - c\left(\frac{z}{z_0}\right)^6 - d\left(\frac{z}{z}\right)^8 - \ldots$$

Für die Koeffizienten a, b, c, d ergeben sich die Ausdrücke:

$$a = \frac{3}{2} \cdot \frac{R^2}{z_0^2} \cdot \frac{1}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^2}$$

$$b = \frac{5}{2} \cdot \frac{R^2}{z_0^2} \cdot \frac{1 - \frac{3}{4} \cdot \frac{R^2}{z_0^2}}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^4}$$

$$c = \frac{7}{2} \cdot \frac{R^2}{z_0^2} \cdot \frac{1 - \frac{5}{2}\frac{R^2}{z_0^2} + \frac{5}{8} \cdot \frac{R^4}{z_0^4}}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^6}$$

$$d = \frac{9}{2} \cdot \frac{R^2}{z_0^2} \cdot \frac{1 - \frac{21}{4} \cdot \frac{R^2}{z_0^2} + \frac{35}{8} \cdot \frac{R^4}{z_0^4} - \frac{35}{64} \cdot \frac{R^6}{z_0^6}}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^8}.$$

Im vorliegenden Falle ist:

$$\begin{aligned} a &= 0{,}04635 \\ b &= 0{,}07061 \\ c &= 0{,}08722 \\ d &= 0{,}09517 \end{aligned}$$

---

1) H. Busch, Ann. d. Phys 81. S. 974. 1926.

Zur Kontrolle darüber, ob der so berechnete Feldverlauf den wirklichen Verhältnissen entspricht, wurde das Feld der Spule nach einer Differentialmethode mit Hilfe zweier kleiner gegeneinander geschalteten Spulen in Verbindung mit einem ballistischen Galvanometer ausgemessen. Die eine der beiden Spulen war in der Mitte der Feldspule fest angeordnet, die andere konnte auf einem eisenfreien Messingstab in Richtung der Spulenachse verschoben werden. Sie waren so abgeglichen, daß sie beim Aus- und Einschalten

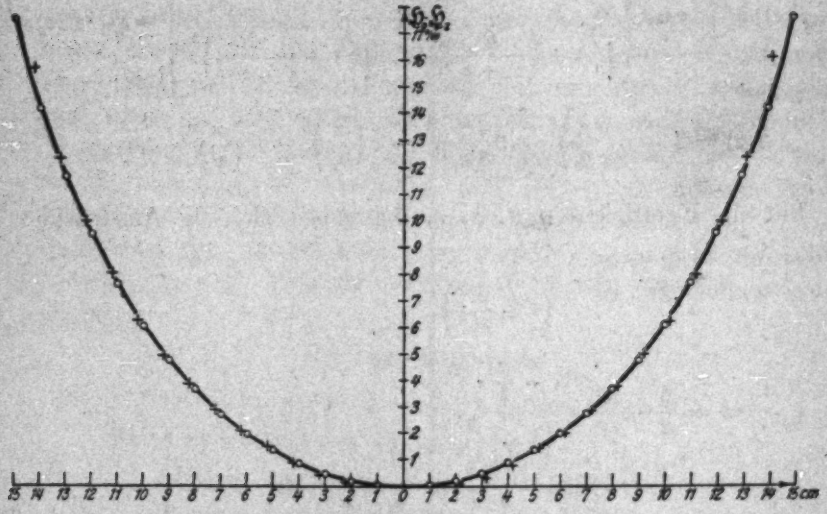


Fig. 8

des Feldstromes keinen Ausschlag hervorriefen, wenn sie, gegeneinandergeschaltet und unmittelbar benachbart, symmetrisch zur Spulenmitte angeordnet waren. Bei Hintereinanderschaltung der Spulen und Ausschalten eines Feldstromes von 1 Amp. war der Ausschlag im Mittel 221,3 mm, so daß also bei Gegeneinanderschaltung ein Ausschlag von 1 mm einer Feldänderung von 0,085 Gauss entspricht, falls beim Umschalten des Feldstromes beobachtet wird. Die Messungen wurden bei einem Feldstrom von etwa 10 Amp. ausgeführt, so daß 1 mm Ausschlag einer Feldänderung von 0,4—0,5 Promille des Maximalfeldes entsprach, und 0,1 Promille

noch gut gemessen werden konnte. Beobachtungen bei von 10 Amp. abweichenden Stromstärken wurden auf 10 Amp. umgerechnet.

Fig. 8 zeigt die Ergebnisse der Beobachtung und der Berechnung. Die ausgezogene Kurve durch die Kreispunkte stellt die in Promille des Maximalfeldes berechnete Feldänderung in Abhängigkeit von der Entfernung z vom Mittelpunkt der Spule dar; die Kreuzpunkte wurden durch Beobachtung gefunden. Die Figur zeigt, daß in dem bei der e/m-Bestimmung benutzten Bereiche $+15\text{ cm} > z > -15\text{ cm}$ die Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung höchstens 0,1—0,2 Promille betragen, bis auf einige größere Abweichungen am Rande dieses Bereiches; diese sind aber nach der Theorie von Busch[1]) ohne Bedeutung für den Verlauf der Elektronenbahnen. Innerhalb einer Fehlergrenze der Größenordnung 0,1 Promille geben also die obenstehende Formel für $\mathfrak{H}_0$ und die Reihenentwicklung den wirklichen Feldverlauf wieder.

Den Einfluß der Inhomogenität des Feldes auf den Verlauf der Elektronenbahnen hat Busch[1]) berechnet. Er findet, daß in der Formel

$$\frac{e}{m} = \frac{8\pi^2 E}{\mathfrak{H}^2 l^2} \cdot \cos^2 \alpha,$$

worin $\mathfrak{H}$ als homogen angenommen wird, infolge der Inhomogenität des Feldes an Stelle von $\mathfrak{H}$ ein Wert zu treten hat

$$\bar{\mathfrak{H}} = \mathfrak{H}_0 \cdot K'.$$

$\mathfrak{H}_0$ ist die maximale Feldstärke in der Mitte der Spule — vorausgesetzt, daß Diaphragma und Schirm zu dieser symmetrisch liegen — und K' bedeutet einen Faktor, der sich aus einer sehr rasch konvergierenden Reihe genau berechnen läßt:

$$K' = 1 - 0{,}13069 \cdot a \left(\frac{z_1}{z_0}\right)^2 - 0{,}04110 \cdot b \cdot \left(\frac{z_1}{z_0}\right)^4$$
$$- 0{,}01791 \cdot c \cdot \left(\frac{z_1}{z_0}\right)^6 - \ldots + 0{,}69747 \cdot a \cdot \left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2 + \ldots$$

Hierbei sind a, b, c die früher berechneten Konstanten, z_1 die Entfernung des Schirmes von der Spulenmitte, also die halbe Entfernung zwischen Diaphragma und Schirm, und r_0 der mittlere Radius der Schlitzblende. Setzt man die angegebenen

1) H. Busch, a. a. O.

Glieder in Rechnung, so kann K' auf 0,01 Promille genau berechnet werden. Es wird

$$K' = 1 - 0{,}001\,57 - 0{,}000\,20 - 0{,}000\,03 \cdots + 0{,}000\,06 + \cdots$$
$$= 0{,}998\,26$$

und

$$\bar{\mathfrak{H}} = 7{,}777 \cdot J.$$

Der so berechnete Wert $\bar{\mathfrak{H}}$ ist um etwa 2 Promille kleiner als der Maximalwert $\mathfrak{H}_0$.

b) Messung von Magnetisierungsstrom und Röhrenspannung

Die Strommessung wurde mit einem Kompensationsapparat von O. Wolff und einem Normalwiderstand von 0,1000 Ω ausgeführt. Die Stromstärke konnte auf 0,1 Promille genau abgelesen werden. Das hierzu sowie zum Eichen des Spannungsmessers benutzte Normalelement wurde vor den Messungen in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geprüft; die Spannung war 1,0177 Volt.

Zur Spannungsmessung diente ein Präzisionsspannungsmesser von Siemens & Halske mit 3 Meßbereichen: 3 Volt, 150 Volt, 750 Volt und einem Widerstand von 1000 Ω für je 3 Volt. Durch Vorschalten von 5 Widerständen R_{I}, R_{II}, R_{III}, R_{IV}, R_{V} von je 250000 Ω wurde der Meßbereich auf 4500 Volt erweitert. Die Skala wurde im Meßbereich bis 3 Volt geeicht, in dem bei der e/m-Bestimmung benutzten Skalenbereich von Skalenteil zu Skalenteil. Die Verhältnisse der Widerstände des Instrumentes wurden in empfindlichen Brückenanordnungen bestimmt; bei einer Änderung des Verhältnisses um 1 Promille war der Galvanometerausschlag 8 Skalenteile, so daß die Verhältnisse auf weniger als 0,1 Promille genau bestimmt werden konnten. Es fanden sich

$$\frac{R_{150}}{R_3} = 50{,}000 \qquad \frac{R_{750}}{R_{150}} = 5{,}0000$$

$$\frac{R_{\mathrm{I}}}{R_{750}} = 1{,}0011_9 \qquad \frac{R_{\mathrm{II}}}{R_{750}} = 1{,}0010_8 \qquad \frac{R_{\mathrm{III}}}{R_{750}} = 1{,}0005_4 \qquad \frac{R_{\mathrm{IV}}}{R_{750}} = 0{,}9997_9 \qquad \frac{R_{\mathrm{V}}}{R_{750}} = 1{,}00000$$

$$5{,}00260$$

Die Ablesung am Voltmeter war auf $^1/_{10}$ Skalenteil genau, d. h. die Spannung konnte auf 0,7 Promille genau gemessen werden. Zur Vermeidung einer elektrostatischen Aufladung des Instrumentes wurde darauf geachtet, daß das Instrument am geerdeten Pol der Hochspannung angeschlossen war. Die Vorschaltwiderstände waren auf Porzellanrollen gut isoliert aufgestellt.

Von der gemessenen Spannung wurde der halbe Spannungsabfall im Glühdraht subtrahiert, da der negative Pol der Heizbatterie an dem Ende des Glühdrahtes lag, an das die Abzweigung zum Spannungsmesser geführt war. Der Spannungsabfall wurde mit einem an den Enden des Glühdrahtes liegenden Voltmeter gemessen; er betrug etwa 8 Volt, die erforderliche Korrektion also etwa 1 Promille der Röhrenspannung.

c) Die Messung des Abstandes Diaphragma–Fluoreszenzschirm

erfolgte mit einem Kathetometer. Dabei wurde die Röhre um ihre vertikale Achse mehrfach gedreht. Zur genauen Ablesung war einerseits das Diaphragma über die Deckelebene leicht erhöht, andererseits das Abschirmungsnetz am Fluoreszenzschirm an mehreren Stellen ausgeschnitten. Es ergaben sich folgende Werte:

30,727 cm	30,718 cm
724 „	706 „
719 „	723 „
722 „	734 „
713 „	726 „
717 „	718 „
724 „	724 „

Mittel: $(30{,}721 \pm 0{,}015)$ cm
($\pm$ 0,2 Promille mittlerer Fehler)

Die Dicke der fluoreszierenden Schicht war etwa 0,08 mm. Sie wurde nach den Messungen mit einem Mikroskop festgestellt, indem die Stelle des Schirmes, an der das Bild beobachtet worden war, von der Schicht befreit wurde und mit einem Deckgläschen überdeckt wurde, an dessen Unterseite sich eine Marke befand. Der Rand des Gläschens lag in etwa 1 mm Breite auf der Schicht in Umgebung der Meßstelle auf. Es wurde dann einmal auf die Marke am Deckgläschen, das andere Mal auf die mattierte Glasebene des Schirmes scharf eingestellt. Der Unterschied betrug etwa 6 Trommelteile;

die Drehung der Trommel um einen Teil entsprach einem Höhenunterschied von 0,014 mm.

d) Die $\cos\alpha$-Korrektion

Der Winkel α ergibt sich aus dem mittleren Radius r_0 der Schlitzblende in folgender Weise: die Bahngleichung lautet:

$$r = r_0 \sin \pi \cdot \frac{z}{l},$$

wobei l den Abstand des Konvergenzpunktes von Diaphragma bedeutet; hieraus folgt:

$$\tan\alpha = \left(\frac{dr}{dz}\right)_{z=0} = \pi \cdot \frac{r_0}{l}.$$

Der mittlere Schlitzradius ist $r_0 = 13{,}5$ mm, die Schlitzbreite beträgt 0,6 mm und $l = 30{,}721$ cm. Es ergeben sich

für die Mitte der Schlitzblende: $\cos\alpha = 0{,}99060$,

für den Rand der Schlitzblende: $\cos\alpha = 0{,}99040$ bzw. $0{,}99080$.

Das Glied $\cos\alpha$ geht quadratisch in die Formel für e/m ein, so daß zwischen Randstrahlen und Mittelstrahlen die Abweichung etwa $\pm 0{,}4$ Promille beträgt.

e) Reduktion des gefundenen Verhältnisses e/m auf die Ruhmasse m_0

Nach der Theorie von Lorentz-Einstein wird der Ausdruck für e/m_0

$$\frac{e}{m_0} = \frac{e}{m}\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{E}{c^2}\right),^{1})$$

wobei $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Die Reduktion beläuft sich für $\beta = \frac{v}{c} \approx 0{,}13$ auf etwa 4—5 Promille des e/m-Wertes.

f) Ausführung und Auswertung der Messungen

Um mit möglichst konstantem Strom und möglichst konstanter Spannung zu arbeiten, wurden die Messungen nachts ausgeführt. Dann war der Strom der Institutsbatterie völlig konstant, so daß eine Strommessung mit dem Kompensationsapparat keine Schwierigkeiten bereitete. Schwan-

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 19. S. 551. 1906.

kungen der Hochspannung traten nur zeitweise auf und betrugen maximal 1 Promille, dann wurden die Messungen unterbrochen. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß zu einem bestimmten Werte der Spannung das Optimum der Schärfe der Fadenkreuzmitte eingestellt wurde durch Einregulieren des Spulenstromes. Unmittelbar nach der Einstellung wurde zunächst die Spannung gemessen, dann der Strom am Kompensationsapparat bestimmt. Eine Änderung der Heizstromstärke hatte keinen Einfluß auf die Meßergebnisse; auch blieb es gleichgültig, ob zwischen den einzelnen Messungen die Hochspannung aus- oder eingeschaltet war.

Das Erdfeld und andere magnetische Störungen wurden kompensiert durch Kommutation des Feldstromes. Dabei wurde in Rücksicht auf größere Meßschnelligkeit so verfahren, daß zunächst in der einen Stromrichtung eine Reihe Ablesungen vorgenommen wurde, sodann bei etwa der gleichen Spannung in der anderen Stromrichtung. Bei dem Wechsel der Stromrichtung verlagerte sich die Stelle größter Schärfe um einen geringen Betrag seitlich der Fadenkreuzmitte, und die Spule mußte mittels der Justierschrauben um einige Zehntel-Millimeter geschwenkt werden, damit auch nach der Kommutation die Fadenkreuzmitte die Stelle größter Schärfe war.

Der Bereich, in dem die Röhrenspannung variiert wurde, war einerseits begrenzt durch den Meßbereich des Voltmeters (bis 4500 Volt), andererseits durch die Lichtstärke der Bilder, die unterhalb von 3600 Volt zu gering war, um exakte Messungen ausführen zu können. Je 10 bei etwa den gleichen Röhrenspannungen ausgeführte Messungen wurden in Gruppen zusammengefaßt. Die Gruppen enthalten in zwei Untergruppen entsprechend der Kommutation des Magnetfeldes 5 Messungen, bei denen das Erdfeld zum gemessenen Feld zu addieren ist, und 5 Messungen, bei denen das Erdfeld abzuziehen ist. Die Auswertung erfolgte in der Weise, daß für jede Gruppe diese Feldkorrektion so ermittelt wurde, daß bei Anbringung der Korrektion jede der beiden Untergruppen den gleichen Mittelwert von e/m ergibt. Der ermittelte Korrektionswert ΔJ bzw. $\mathfrak{H}_z$ ist in den folgenden Meßreihen für jede Gruppe angegeben. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung dieser Werte und zeigt, daß die Größen $\mathfrak{H}_z$ um höchstens 5 Proz. von ihrem Mittel abweichen. Da $\mathfrak{H}_z$

nur etwa 1 Proz. des Hauptfeldes beträgt, kann dies als eine gute Kontrolle der Meßgenauigkeit angesehen werden.[1]) Die Abweichung des Mittels vom Werte des Erdfeldes in Jena (≈ 0,46 Gauss) ist nicht verwunderlich, da der Arbeitsraum nicht eisenfrei war.

Tabelle 1.

Gruppe	J (Amp.)	$\mathfrak{H}_E$ (Gauss)
4500 Volt	0,0562	0,437
4350 „	520	404
4200 „	543	422
4050 „	556	433
3900 „	536	417
3750 „	565	440
3600 „	573	445
		0,428 ± 5 Proz. max. Fehler.

In den nun folgenden Tab. 2—8 bedeuten: A die Ablesung am Voltmeter in Skalenteilen, E die entsprechende Spannung in Volt, vermindert um den halben Spannungsabfall im Glühdraht, J die gemessene Stromstärke in Amp., J' die in bezug auf das Erdfeld korrigierte Stromstärke, e/m den aus E und J' berechneten Wert der spezifischen Ladung in el. m. Einh., e/m das auf die Ruhmasse reduzierte Verhältnis und $\Delta \frac{e}{m_0}$ die Abweichung vom Gesamtmittel.

Tabelle 2.

A	E	J	J'	$\frac{e}{m} \cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0} \cdot 10^{-7}$	$\Delta \frac{e}{m_0}$
120,20	3604,0	5,3303	5,2730	1,7594	1,7656	−0,0016
120,00	3598,0	3245	2672	604	666	− 6
120,00	3598,0	3218	2645	622	684	+ 12
120,45	3611,5	3335	2762	610	672	0
120,15	3602,5	3259	2686	616	678	+ 6
					1,7671	
120,00	3598,0	5,2087	5,2660	1,7612	1,7674	+0,0002
119,85	3593,5	2061	2634	607	669	− 3
121,20	3634,0	2328	2901	626	688	+ 16
120,50	3613,0	2202	2775	608	670	− 2
120,35	3608,5	2189	2762	595	657	− 15
					1,7672	

$\Delta J = 0{,}0573$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}445)$

Mittel: $1{,}7671_5 \cdot 10^7$

1) Möglicherweise sind die Abweichungen der Größen $\mathfrak{H}_E$ von ihrem Mittel reell, weil an verschiedenen Tagen gearbeitet wurde.

Tabelle 3

A	E	J	J'	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0}\cdot 10^{-7}$	$\Delta\frac{e}{m_0}$
125,90	3775,0	5,4493	5,3928	1,7620	1,7685	+0,0013
125,05	3749,5	4329	3764	608	673	+ 1
124,85	3743,5	4241	3676	637	702	+ 30
125,20	3754,0	4378	3813	597	662	− 10
125,35	3758,0	4395	3830	605	670	− 2
					1,7678	
125,25	3755,5	5,3249	5,3814	1,7604	1,7669	−0,0003
125,00	3748,0	3170	3755	619	684	+ 12
125,00	3748,0	3185	3750	610	675	+ 3
125,05	3749,5	3200	3765	607	672	0
125,40	3760,0	3254	3819	621	686	+ 14
					1,7677	

$\Delta J = 0{,}0565$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}440)$

Mittel: $1{,}7677_5 \cdot 10^7$

Tabelle 4

A	E	J	J'	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0}\cdot 10^{-7}$	$\Delta\frac{e}{m_0}$
130,25	3905,5	5,5435	5,4899	1,7590	1,7657	−0,0015
130,15	3902,5	5402	4866	598	665	− 7
129,80	3892,0	5299	4763	616	683	+ 11
130,30	3907,0	5399	4863	619	686	+ 14
131,00	3928,0	5565	5029	607	674	+ 2
					1,7673	
130,15	3902,5	5,4314	5,4850	1,7607	1,7674	+0,0002
130,40	3910,0	4323	4859	636	703	+ 31
129,85	3893,5	4277	4813	591	658	− 14
129,70	3889,0	4232	4768	600	667	− 5
130,10	3901,0	4309	4845	604	671	− 1
					1,7675	

$\Delta J = 0{,}0536$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}417)$

Mittel: $1{,}7674 \cdot 10^7$

Tabelle 5

A	E	J	J'	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0}\cdot 10^{-7}$	$\Delta\frac{e}{m_0}$
135,50	4060,0	5,6526	5,5970	1,7592	1,7661	−0,0011
135,15	4049,5	6450	5894	596	665	− 7
135,15	4049,5	6432	5876	606	675	+ 3
134,90	4042,0	6426	5870	577	646	− 26
134,85	4040,5	6369	5813	607	676	+ 4
					1,7665	
136,00	4075,0	5,5498	5,6054	1,7604	1,7673	+0,0001
135,50	4060,0	5403	5959	600	669	− 3
134,90	4042,0	5263	5819	610	679	+ 7
135,20	4051,0	5388	5944	570	639	− 33
135,30	4054,0	5363	5919	598	667	− 5
					1,7665	

$\Delta J = 0{,}0556$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}433)$

Mittel: $1{,}7665 \cdot 10^7$

Tabelle 6

A	E	J	J'	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0}\cdot 10^{-7}$	$\Delta\frac{e}{m_0}$
140,10	4197,4	5,7422	5,6879	1,7611	1,7684	+0,0012
141,30	4233,4	7712	7169	582	655	− 17
140,80	4218,4	7589	7046	595	668	− 4
140,20	4200,4	7427	6884	620	693	+ 21
140,25	4201,9	7467	6924	603	676	+ 4
					1,7675	
140,20	4200,4	5,6346	5,6889	1,7617	1,7690	+0,0018
140,00	4194,4	6319	6862	608	681	+ 9
140,00	4194,4	6341	6884	595	668	− 4
140,50	4209,4	6433	6976	602	675	+ 3
140,35	4204,9	6422	6965	589	622	− 10
					1,7675	

$\Delta J = 0{,}0543$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}422)$

Mittel: $1{,}7675 \cdot 10^7$

Tabelle 7.

A	E	J	J'	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0}\cdot 10^{-7}$	$\Delta\frac{e}{m_0}$
145,20	4348,0	5,8439	5,7919	1,7594	1,7670	−0,0002
145,05	4343,5	8421	7901	586	662	− 10
144,80	4336,0	8335	7815	608	684	+ 12
144,95	4340,5	8400	7880	587	663	− 9
144,80	4336,0	8358	7838	595	671	− 1
					1,7670	
145,30	4351,0	5,7453	5,7973	1,7574	1,7650	−0,0022
145,45	4355,5	7458	7978	588	664	− 8
145,10	4345,0	7355	7875	608	684	+ 12
144,90	4339,0	7336	7856	595	671	− 1
145,05	4343,5	7360	7880	599	675	+ 3
					1,7669	

$\Delta J = 0{,}0520$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}404)$

Mittel: $1{,}7669_5 \cdot 10^7$

Tabelle 8.

A	E	J	J'	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	$\frac{e}{m_0}\cdot 10^{-7}$	$\Delta\frac{e}{m_0}$
149,80	4486,0	5,9380	5,8818	1,7602	1,7680	+0,0008
150,10	4495,0	9449	8887	595	673	+ 1
149,90	4489,0	9418	8856	590	668	− 4
150,05	4493,5	9425	8863	604	682	+ 10
149,50	4477,0	9341	8779	590	668	− 4
					1,7674	
149,50	4477,0	5,8199	5,8761	1,7600	1,7678	+0,0006
149,80	4486,0	8251	8813	605	683	+ 11
149,80	4486,0	8267	8829	595	673	+ 1
149,95	4490,5	8311	8873	587	665	− 7
150,20	4498,0	8357	8919	588	666	− 6
					1,7673	

$\Delta J = 0{,}0562$
$(\mathfrak{H}_E = 0{,}437)$

Mittel: $1{,}7673_5 \cdot 10^7$

Die nach den Messungen von der Phys.-Techn. Reichsanstalt vorgenommene Prüfung des Normalwiderstandes von 0,1000 Ω ergab den Wert 0,100017 Ω bei 17°. Die in den vorstehenden Tabellen angegebenen Werte für e/m_0 sind daher um etwa 0,4 Promille zu erhöhen.

g) Meßergebnisse

Das Gesamtmittel aus den Messungen ist

$$\frac{e}{m_0} = 1{,}767_9 \cdot 10^7 \text{ el. m. Einh.}$$

Die Abweichungen vom Mittel erreichen bei 8 von 70 Messungen $\pm$ 2 Promille, bei weiteren 8 Messungen $\pm$ 1,3 Promille, während sie bei den übrigen unter 1 Promille liegen. Der mittlere

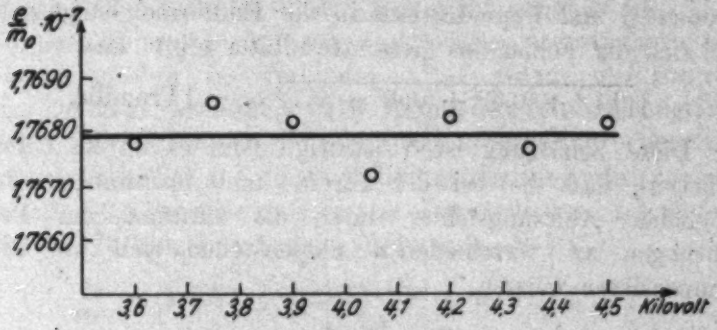


Fig. 9

Fehler der Einzelmessung ist etwa 0,7 Promille. In Fig. 9 sind die Mittelwerte der einzelnen Gruppen als Funktion der Spannung aufgetragen; sie zeigen keinen merklichen Gang und ihre Abweichungen vom Gesamtmittel betragen maximal etwa 0,5 Promille.

h) Erreichte Genauigkeit

Zur Beurteilung der Genauigkeit des Gesamtresultates seien die bei der Methode vorkommenden Meßfehler nochmals zusammengestellt:

1. Die Einstellung des Feldstromes auf die Schärfe der Fadenkreuzmitte erfolgte mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,5 Promille max. Bei der großen Anzahl der Beobachtungen wird aber dieser Fehler sehr herabgesetzt; er kann

dem mittleren Fehler des Gesamtresultates gleichgesetzt werden. Dieser beträgt etwa 0,1 Promille.

2. Der von einer vielleicht vorhandenen Ungenauigkeit der Spulenwicklung herrührende Fehler kann maximal die Größenordnung 0,2 Promille haben, wie aus dem Vergleich zwischen Berechnung und Beobachtung hervorgeht. Zu diesem Fehler kommt der Fehler der Strommessung (= 0,1 Promille) hinzu, so daß das Magnetfeld auf etwa $\pm 0{,}3$ Promille genau bestimmt ist.

3. Der mittlere Fehler der Entfernung l beträgt $\pm$ 0,2 Promille.

4. Die Spannungsmessung ist auf $^1/_{10}$ Skalenteile $\approx 0{,}7$ Promille genau.

Die Fehler unter 2. und 3. verdoppeln sich, weil die Größen $\mathfrak{H}$ und l quadratisch in die Endformel eingehen, so daß sich der Fehler des Gesamtresultates ergibt zu

$$\sqrt{(0{,}1)^2 + (0{,}6)^2 + (0{,}4)^2 + (0{,}7)^2} = \pm 1 \text{ Promille.}$$

Diese Schätzung ist vorsichtig, denn es ist zu berücksichtigen, daß die bei der Strom- und Spannungsmessung möglichen Ablesungsfehler durch die Häufung der Beobachtungen an verschiedenen Skalenstellen sich im Mittel kompensieren müssen.

Zusammenfassung

1. Die von Busch angegebene Methode zur e/m-Bestimmung wurde zu einer Präzisionsmethde ausgearbeitet.

2. Die Gesichtspunkte, die bei dem Ausbau beachtet wurden, waren im wesentlichen die folgenden Verbesserungen an der ursprünglichen Methode:

a) Erhöhung der Spannungsmeßgenauigkeit durch Verwendung einer Glühkathodenröhre mit konstanter Spannungsquelle an Stelle einer Ionenröhre.

b) Erhöhung der Einstellschärfe durch Anbringen eines Fadenkreuzes im Diaphragma und durch Herstellung eines genügend großen, einheitlichen Öffnungswinkels der die Abbildung bewirkenden Elektronenstrahlen.

c) Herstellung eines möglichst störungsfreien Magnetfeldes unter besonderer Berücksichtigumg des Erdfeldes; genaue Ermittlung der Feldstärke durch Vergleich des be-

rechneten Feldverlaufes mit der Beobachtung; Berücksichtigung des Einflusses der Inhomogenität des Feldes auf den Verlauf der Elektronenbahnen.

d) Erhöhung der Genauigkeit der Feldstrommessung durch Verwendung des Kompensationsapparates.

e) Vermeidung elektrischer Aufladungen an den Röhrenwänden und am Fluoreszenzschirm.

3. Die für eine gute Meßgenauigkeit erforderliche Divergenz der Strahlen erreichte Busch mit einem magnetischen Drehfeld. Infolge der Streuung desselben in den Beobachtungsraum hinein können Fehler entstehen. Deshalb wurde zunächst versucht, die erforderliche Divergenz ohne Drehfeld durch geeignete Form (z. B. Ringform) und Anordnung der Glühkathode zu erreichen. Es zeigte sich, daß aus offenbar prinzipiellen Gründen dieser Weg nicht gangbar ist.

4. Deshalb wurde bei der endgültigen Anordnung eine Glühkathodenröhre in Verbindung mit einem elektrostatischen Drehfeld verwendet. Bei Anwendung eines genügend schmalen Bündels hatten die mit dieser Anordnung erzeugten Bilder eine Schärfe, auf deren Optimum der Magnetisierungsstrom auf $\pm 0{,}5$ Promille max. genau eingestellt werden konnte.

5. Aus 70 Einzelmessungen ergibt sich als Mittel

$$\frac{e}{m_0} = (1{,}767_9 \pm 0{,}0018) \cdot 10^7 \text{ el. m. Einh.}$$

Die maximale Abweichung der Einzelmessung vom Mittel ist ± 2 Promille, die mittlere ist etwa 0,7 Promille.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. H. Busch für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für seine dauernde freundliche Unterstützung und Beratung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso herzlich danke ich Hrn. Geh. Hofrat Dr. M. Wien für das stete fördernde Interesse am Fortschreiten der Arbeit. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Überlassung der beiden Präzisionsinstrumente und der Pumpe, dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft für die Unterstützung bei Beschaffung der erforderlichen Apparatur zu Dank verpflichtet.

Jena, 29. März 1927.

(Eingegangen 25. Mai 1927)

6. *Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Wasserdampf bei niederen Drucken;* von *Karl Wolf*

(Münchener Dissertation)

1. Einleitung

Die bisherigen Messungen über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Gase[1]) ergaben im Druckbereich von 1—350 Atmosphären bei Druckintervallen von je 20 oder 10 Atmosphären einen linearen Verlauf. A. Glaser[2]) fand nun beim Diamagnetismus der Gase bei kleinen Drucken eine noch ungeklärte Abweichung von der Linearität. Wenn also eine solche für die Dielektrizitätskonstante in Frage kam, so war sie ebenfalls höchstens bei sehr niederen Drucken zu erwarten, d. h. unterhalb einer Atmosphäre. Es liegen hier nur einige Messungen bei 3—4 verschiedenen Drucken zwischen einer halben und einer Atmosphäre vor.[3]) Sie sind zum Teil bei sehr tiefen Temperaturen gemacht und dienen nicht speziell zur systematischen Feststellung der Druckabhängigkeit, sondern zur Mittelwertsbestimmung von Absolutwerten.

Es war daher wünschenswert, einige systematische Messungen zwischen Vakuum und einer Atmosphäre zu machen, besonders unterhalb einer halben Atmosphäre. Diese Messungen habe ich auf Anregung von Hrn. Geh. Rat W. Wien für die Gase N_2, O_2, H_2, CO_2, NH_3 und für Wasserdampf durchgeführt. Späterhin war vor allem Wasserdampf von

1) K. Tangl, Ann. d. Phys. **23.** S. 559. 1907; **26.** S. 59. 1908; F. Waibel, Ann. d. Phys. **72.** S. 160. 1923; A. Occhialini, Phys. Zeitschr. **6.** S. 669. 1905; A. Occhialini u. E. Bodareu, Ann. d. Phys. **42.** S. 67. 1913.

2) A. Glaser, Ann. d. Phys. **75.** S. 459. 1924; **78.** S. 641. 1925.

3) Fritts, Phys. Rev. **23.** S. 345. 1924; H. Riegger, Ann. d. Phys. **59.** S. 753. 1919.

Interesse, besonders nachdem C. T. Zahn[1]) für eine kurz vor meinen Messungen gefundene Abweichung von der Linearität eine unbefriedigende Erklärung gab.

2. Die Methode

Da die zu messenden Dielektrizitätskonstantenänderungen ΔD für die in Frage kommenden Druckbereiche der Gase von der Größenordnung 10^{-5} sind (für N_2 z. B. ist bei einem Druck $p=1$ Atm. $D-1=0{,}0006$), kam zur Beobachtung von D nur die sehr empfindliche Überlagerungsmethode zweier ungedämpfter elektrischer Schwingungen in Frage, die im Prinzip von Herweg[2]) angegeben wurde. Sie erwies sich nach einigen Abänderungen für die vorliegenden Messungen als gut geeignet. Die Methode ist folgende:

Zwei lose gekoppelte hochfrequente Schwingungskreise erzeugen durch Überlagerung Schwebungen von der akustischen Frequenz n, die durch ein Telephon hörbar gemacht werden. Enthält der eine Schwingungskreis den Versuchskondensator C, in den als Dielektrikum das zu untersuchende Gas eingefüllt wird, während der andere Kreis konstant bleibt, so ist die Änderung der akustischen Frequenz Δn direkt proportional der Änderung der Dielektrizitätskonstanten ΔD.

Beweis: Der konstante Schwingungskreis besitze die Schwingungszahl N', der variable Versuchskreis die Schwingungszahl N. Dann gilt die Thomsonsche Formel:

$$N = \frac{I}{2\pi\sqrt{L \cdot C}},$$

hieraus folgt durch Differentiation:

$$\text{(I)} \qquad \frac{\frac{\Delta N}{N}}{2} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta D}{D}.$$

N bedeutet hier die Frequenz des Kreises für einen bestimmten Gasdruck im Kondensator, für den die Dielektrizitätskonstante $= D$ ist. Für $p=0$ und $D=1$ sei $N=N_0$.

---

1) C. T. Zahn, Phys. Rev. 27. S. 329. 1926.
2) H. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 572. 1919.

Der Fehler ist kleiner als 1%00, wenn man in Gleichung (I) setzt:

$$D = I,$$
$$N = N_0.$$

Es ist ferner:

$$\Delta N = N - N_0 = n - n_0,$$
$$\Delta D = D - 1.$$

Also wird

$$n - n_0 = (D - 1)\frac{N_0}{2}. \tag{II}$$

D. h. $(n - n_0)$ ist proportional $(D - 1)$.

Voraussetzung zur Gültigkeit der Gleichung (I) ist, daß die verteilte Kapazität vernachlässigbar ist, und daß die Kreise lose genug gekoppelt sind, um gegenseitige Störung durch Resonanz zu vermeiden. Nun sind bei genügend loser Koppelung die akustischen Schwebungen so leise, daß sie ohne Verstärkung in größerer Entfernung vom Telephon nicht wahrnehmbar sind. Eine Beobachtung aus größerer Entfernung ist aber nötig, um kapazitive Beeinflussung der Kreise zu vermeiden. Andererseits würde eine Verstärkeranlage die unbedingt notwendige äußerste Konstanz der Frequenzen ungünstig beeinflussen. Zur Vermeidung dieses Umstandes wurden in vorliegender Arbeit bei einigermaßen fester Koppelung nicht die Überlagerungstöne der Grundschwingungen der Kreise, sondern die Schwebungen einer geeigneten Oberschwingung des einen Kreises mit der Grundschwingung des anderen verwandt. Dies ergab genügend laute und konstante Töne, ohne daß eine gegenseitige Beeinflussung durch Resonanz die Gültigkeit der Gleichung (I) störte. Der experimentelle Nachweis hierfür wird nach genauer Beschreibung der Apparatur in Abschnitt 5 erbracht werden. n kann beliebig genau durch Vergleich des Telephontones mit einem Normalstimmgabelsatz bestimmt werden. (Die verwandten Königschen Normalstimmgabeln besitzen genügend präzise Schwingungszahlen.) Man stellt entweder auf Schwebungsfreiheit zwischen Telephon und Stimmgabel ein oder zählt die entstehenden Schwebungen. Durch Verschiebung des Nullpunktes n_0 kann eine genügende Variation des Bereiches der zählbaren Schwebungen erreicht werden, so daß n im Intervall von 100 bis etwa 1300 genau gemessen werden kann.

Diese Methode erwies sich als sehr zuverlässig und den üblichen Kompensationsmethoden mindestens ebenbürtig.

Die Genauigkeit der Messungen ist wesentlich bedingt durch die Konstanz der Frequenzen $N\,N'$. Durch weitgehende Schutzmaßnahmen wurde erreicht, daß für $N = 10^6$ die durch Inkonstanz hervorgerufene Änderung von N während einer Messung kleiner als 1 war. Die Temperatur wurde durch einen Thermostaten konstant gehalten.

3. Die Versuchsanordnung

Fig. 1 zeigt das Schaltungsschema der elektrischen Apparatur. G sind zwei Elektronenröhren Typ R E 97 Telefunken, die sich für vorliegende Zwecke sehr gut eigneten, da sie ge-

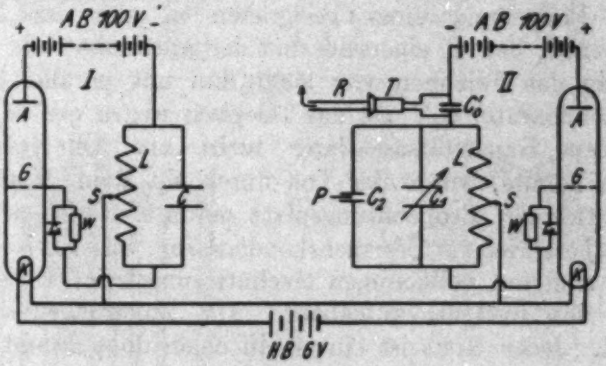


Fig. 1

nügend starke Emission besitzen, um bei mäßiger Belastung hinreichend intensive, sehr konstante Schwingungen zu geben. Als Anodenbatterie AB dienten je 100-Volt-Akkumulatoren. Es war für die Konstanz der Schwingung von größter Wichtigkeit, daß diese Batterie in tadellosem Zustande war, da die Konstanz der Spannung wesentliche Vorbedingung einer konstanten Schwingung ist. Dasselbe gilt für die Heizbatterie HB von 6 Volt. Die beiden Glühkathoden K wurden von derselben Heizbatterie gespeist, um unnötige Vorschaltwiderstände in der Heizleitung zu vermeiden. Alle Kontakte in den ganzen Schwingungskreisen, besonders aber in der Heizleitung, mußten sorgfältig verlötet werden, da die geringste Lockerung eines Kontaktes Störungen der Frequenz verursachte. Die Hinter-

einanderschaltung der Kathoden vermittelte die richtige Koppelung zwischen beiden Kreisen. c_0 sind die Gitterkondensatoren mit parallel gelegten Silitwiderständen W, L die Selbstinduktionsspulen, auf weites Glasrohr gewickelte einlagige Spulen mit herausgeführten blanken Drahtschleifen zum Anlöten der Kontakte s, die die Rückkoppelung beliebig zu variieren gestatten.

Im konstanten Kreis II ist C_1 ein Drehkondensator von 1000 cm Kapazität, C_2 ein parallel geschalteter Feineinstellkondensator, bestehend aus zwei kleinen, mit einer feinen Schraube im Bereich von etwa 1—20 mm Abstand verstellbaren Messingplatten, zwischen die noch zur ganz feinen Regulierung ein Glasplättchen mittels einer zweiten Schraube eingeschoben werden kann. Dieser Kondensator diente zur genauen Einstellung eines geeigneten n_0' vor der Messung. Zwischen C_1 bzw. L einerseits und der Anodenbatterie andererseits lag das Telephon von 2000 Ohm mit parallel gelegtem Blockkondensator C_0'. Da das Telephon wegen der damit verbundenen Kapazitätsänderung nicht ans Ohr genommen werden konnte, wurde der Ton durch ein Rohr R zum etwa 3 m entfernten Beobachtungsplatz geführt. C ist der weiter unten beschriebene Versuchskondensator im Kreis I. Die Kreise sind auf vollkommen erschütterungsfreier Unterlage im Keller des Instituts aufgebaut. Alle Zuleitungen sind fest verlegt. Jeder Kreis ist einzeln in einen doppelwandigen, geerdeten Metallkasten eingebaut zum Schutz gegen äußere elektrische Störungen. Durch die Zwischenräume zwischen den Doppelwänden fließt Wasser von konstanter Temperatur aus einem automatischen Thermostaten in ein tieferstehendes Gefäß, von wo es in den Thermostaten zurückgepumpt wird. Es mußte auf genau konstantes Niveau des Wasserspiegels im Thermostaten geachtet werden, da eine Änderung desselben eine kleine Durchbiegung der Kastenwand und dadurch eine Kapazitätsänderung hervorbrachte. Ein direktes Durchpumpen des Thermostatenwassers war zufolge der damit verbundenen Erschütterungen unmöglich. Die Batterien sind der Säuredämpfe wegen in eigenen Kästen untergebracht. Der Versuchskondensator C (Fig. 2) ist in ein vakuumdichtes geerdetes Metallgefäß Z_1 eingebaut, das durch ein Rohr mit der übrigen Druckapparatur in Verbindung steht. Um auch gegen Kapa-

zitätsänderung durch verschiedene Durchbiegung dieses Gefäßes bei verschiedenen Drucken geschützt zu sein, sitzt der eigentliche Kondensator isoliert in einem zweiten geerdeten Metallzylinder Z_2. Da innerhalb und außerhalb desselben der gleiche Druck herrscht, ist eine Verbiegung unmöglich. i sind Konusse

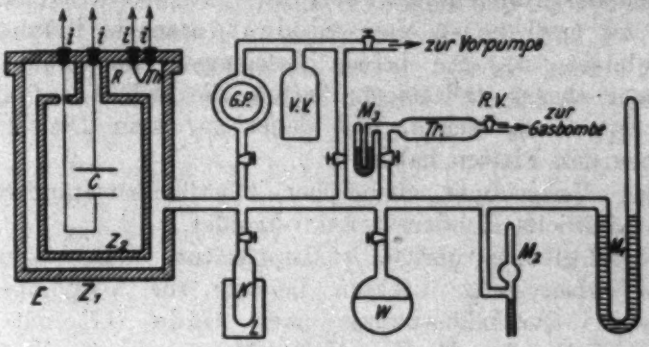


Fig. 2

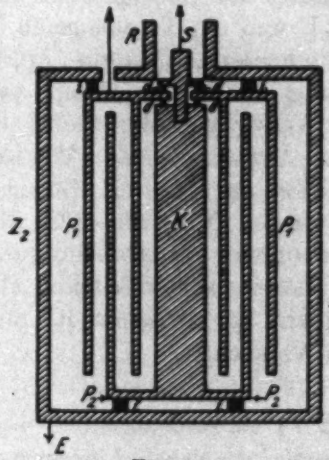


Fig. 3

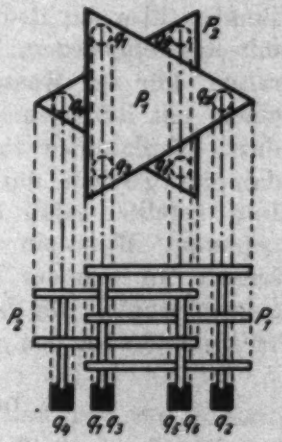


Fig. 4

aus Hartgummi, die die Zuleitungen zum Kondensator und zum Thermoelement *Th* zuführen.

Fig. 3 gibt die Konstruktion der eigentlichen Kondensatoren, die zu den Messungen Figg. 5—9 benutzt wurden. Sie bestehen aus zwei Sätzen konzentrischer Zylinder P_1 und P_2, die durch drei kleine Isolationsmaterialsegmente d und einen Ring d mittels der Schraube S auseinandergehalten werden.

Der mittlere Zylinder ist zu einem massiven Metallklotz ausgebildet. Man erreicht so ein Minimum von isolierendem Dielektrikum bei großer Stabilität. Die Stücke i dienen zur Isolation vom geerdeten Schutzzylinder Z_2.

Fig. 4 gibt einen anderen, bei den Messungen zu Fig. 10 verwendeten Kondensator, der, wie ohne weiteres aus der Figur zu ersehen ist, dem Siedentopfschen Kondensator nachgebildet ist. Die beiden Belegungen sind zwei Sätze paralleler ebener dreieckiger Platten, die isoliert auf Quarzfüßen $q_1 \ldots . q_6$ stehen, und daher gar kein Dielektrikum zwischen den Platten haben.

Zur Vermeidung chemischer Oberflächenveränderungen waren sämtliche Kondensatoren vergoldet.

Fig. 2 gibt die übrige Druckapparatur. Zum Auspumpen diente neben einer direkten Leitung zur Vorpumpe, die rotierende Quecksilberpumpe nach Gäde GP mit Vorvakuum VV. Ein Mc Leodsches Manometer M_2 diente zur Kontrolle des Vakuums. Die Zuleitung der Gase geschah aus Bomben über ein Reduzierventil RV und ein Trockengefäß T mit angeschlossenem Sicherheitsmanometer M_3 in die Apparatur. Für die Wasserdampfmessung wurde der Dampf aus einem mit luftfreiem destilliertem Wasser gefüllten Gefäß W durch Verdampfen zugeführt. Das Auspumpen des Wasserdampfes geschah durch Kondensation in das mit flüssiger Luft gefüllte Gefäß K. Ebenso wurden NH_3 und CO_2 abgepumpt. M_1 ist ein Quecksilbermanometer von großem Querschnitt, an dem der Druck p des Gases kathetometrisch abgelesen wurde. Die benutzte Frequenz lag zwischen 10^6 und 10^7/Sekunde bei den verschiedenen Versuchen.

4. Der Gang einer Messung

Die einzelnen Punkte der Kurven wurden so gewonnen, daß in den vollständig evakuierten Kondensator (Freq. n_0) Gas eingelassen wurde, bis der gewünschte Druck erreicht war. Hierauf wurde n bestimmt, nachdem es konstant geworden und während genügend langer Zeit konstant geblieben war. Nach dem Auspumpen wurde die Messung nur dann berücksichtigt, wenn n_0 wieder genau erreicht wurde und wenn bei mindestens drei Messungen n denselben Wert hatte. Hierdurch war die Richtigkeit der Messung gewährleistet, be-

sonders da die einzelnen Punkte einer Kurve nicht kontinuierlich, sondern in beliebiger Reihenfolge unabhängig voneinander gewonnen wurden.

5. Messungen über die Richtigkeit der Methode

Zunächst mußte kontrolliert werden, daß die Schwingungskreise sich gegenseitig so wenig beeinflussen, daß $n - n_0$ tatsächlich $D - 1$ proportional gesetzt werden kann. Zu dem Zweck wurden die Messungen Figg. 5—7 gemacht. Es wurde

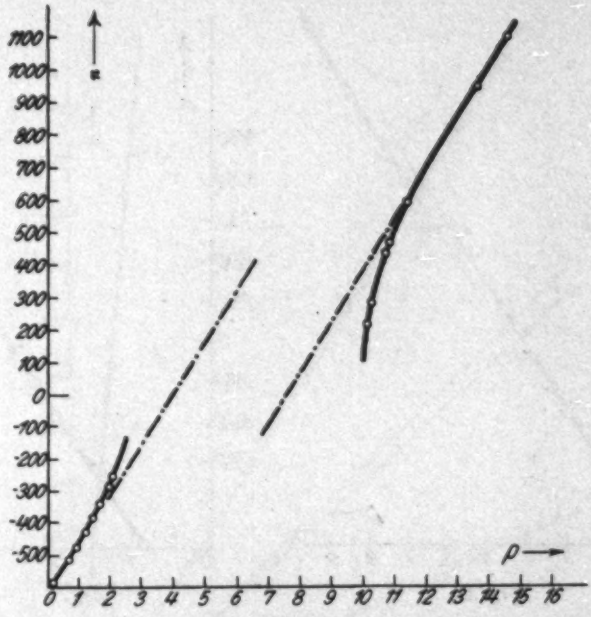


Fig. 5

die Abhängigkeit der Frequenz n vom Gasdruck von Stickstoff in einem höheren Druckbereich untersucht, in dem bereits nach Messungen von Waibel (vgl. Anmerkung 1, S. 884) u. a. bekannt war, daß $D - 1$ linear von p abhängt. p ist als Abszisse in willkürlichem Maße aufgetragen, n als Ordinate und zwar wurde n_0 so gewählt, daß bei wachsendem Druck n abnahm bis zur Resonanz beider Kreise ($n = 0$) und dann erst mit wachsendem p zunahm.

Fig. 5 (vgl. oben) ist das Ergebnis für die Schwebung der Grundschwingung beider Kreise. Die Kurve zeigt den typischen

Verlauf der Störung zweier Schwingungen durch Resonanz, wie wir sie vor allem von der anomalen Dispersion her kennen. Im Bereich zwischen $n = -256$ und $n = +256$ konnten keine Punkte gemessen werden, da hier der Ton aus dem hörbaren Bereich gegen 0 verschwindet. 256 war die Schwingungszahl des tiefsten Stimmgabeltones.

Fig. 6 zeigt dieselbe Messung, nachdem eine günstige Rückkoppelung (entweder möglichst groß oder möglichst klein) ausprobiert war. Die Störung konnte hierdurch schon wesent-

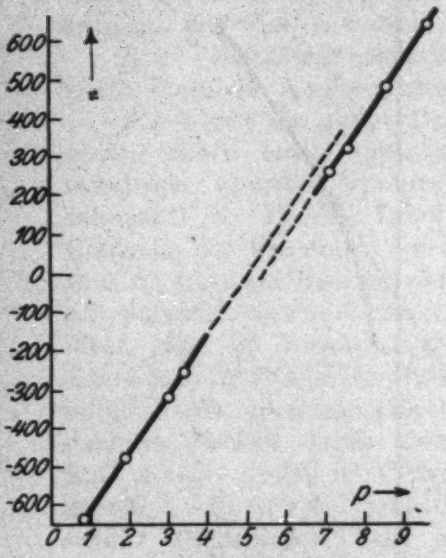


Fig. 6

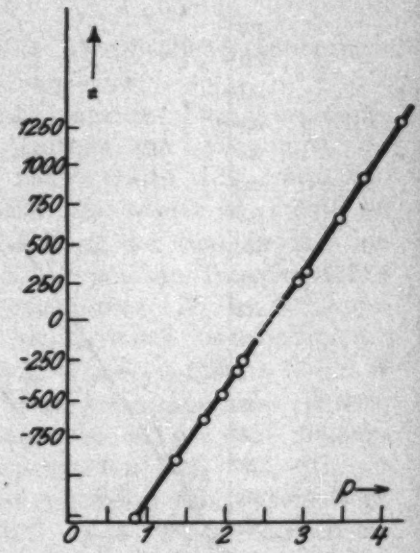


Fig. 7

lich verringert werden. Immerhin ist noch eine Parallelverschiebung der beiden Äste gegeneinander vorhanden.

Fig. 7 endlich zeigt die Messung für die Schwebungen zwischen der Grundschwingung des einen und der ersten Oberschwingung des anderen Kreises. Wie aus der Figur hervorgeht, ist jegliche Störung beseitigt. Für die Parallelverschiebung der beiden Äste konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

Durch diese Ergebnisse war die Berechtigung zur Verwendung der oben beschriebenen Methode für Messungen in unbekannten Druckbereichen und bei unbekannten Gasen ge-

geben. Wird der Absolutwert der Schwingung N_0 mit dem Wellenmesser bestimmt, so ist die Methode ohne weiteres auch für Bestimmung von Absolutwerten unbrauchbar. Da kein geeigneter Wellenmesser zur Verfügung stand, mußte hier auf Messung von Absolutwerten verzichtet werden.

6. Die Ergebnisse

Als Abszisse ist in allen Kurven p in Millimeter, als Ordinate $n - n_0 = \text{const.} \cdot (D-1)$ aufgetragen. Die verschiedenen D

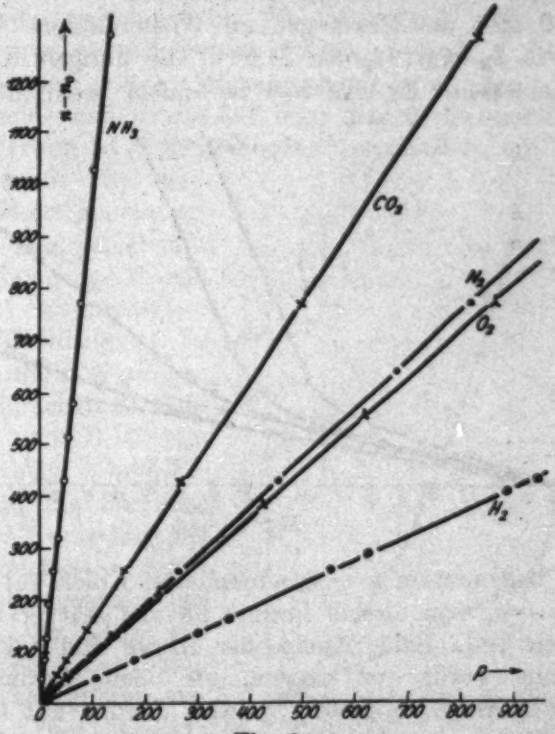


Fig. 8

der gemessenen Gase machten es nötig, zur Variation der Empfindlichkeit verschiedene N_0 zu benutzen. Um trotzdem einen einheitlichen Maßstab für D zu besitzen, wurde neben jeder Messung eine Stickstoffvergleichsmessung gemacht, auf Grund deren dann alle Messungen auf einen einheitlichen Maßstab umgerechnet wurden.

a) Gase

Fig. 8 gibt die Meßergebnisse an H_2, O_2, N_2, CO_2 und NH_3. Diese Gase zeigen danach vollkommene Linearität auch bei kleinen Drucken. Auf die Absolutwerte ist kein Gewicht zu legen, da die Gase nicht besonders gereinigt wurden. Nur bei NH_3 wurde großer Wert auf vollkommene Trocknung gelegt, da die Kurve sonst bei etwa 20/30 mm einen Knick zeigte, der auf Wasserdampfgehalt zurückzuführen war.[1])

b) Wasserdampf

Fig. 9 gibt die Messungen an Wasserdampf. Und zwar sind Kurve I_H und II_H bei 21,5° C, die übrigen Kurven bei 23,3° C gemessen. Es tritt hier bei einem bestimmten Druck

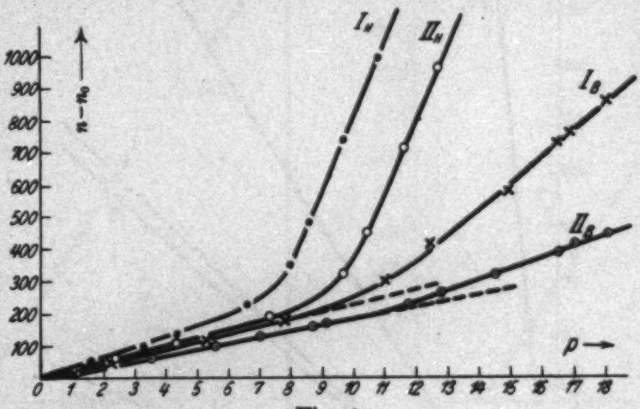


Fig. 9

bzw. bei bestimmtem $n - n_0$ ein scharfer Knick auf und zwar wächst $n - n_0$ von diesem Punkte an viel stärker mit p, als im unteren Teil. Beide Zweige der Kurve sind linear. Diese Erscheinung wurde vor kurzem, wie oben erwähnt, bereits durch C. T. Zahn festgestellt. Zahn deutete auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Neigung des oberen Astes der Kurve (die Neigung wird mit wachsender Temperatur rasch geringer, während der Knick nach rechts wandert) die Erscheinung durch Adsorption.

Eine von bestimmtem Druck an an den Kondensatorwänden adsorbierte Wasserschicht, deren Dicke proportional

1) K. Wolf, Phys. Zeitschr. 27. S. 588. 1926.

dem Druck wächst (Größenordnung 200 Moleküle), verringert den Plattenabstand des Kondensators, erhöht also die Kapazität und dadurch $n - n_0$. Hiernach wäre die Neigungsänderung des oberen Teils der Kurve gegenüber dem unteren Teil nur bedingt durch das Verhältnis der Dicke der adsorbierten Schicht zum Plattenabstand d des Kondensators.

Wenn diese Überlegung richtig ist, muß die Neigung bei gleicher Temperatur merklich vom Kondensatorplattenabstand abhängig sein, während der Knick immer beim gleichen Druck liegen muß. Es wurden daher verschiedene Messungen mit zunächst zwei verschiedenen Kondensatoren von gleicher Kapazität, aber verschiedenem Plattenabstand d (0,5 und 2 mm) gemacht. Diese Messungen sind in den Kurven I_H ($d = 0{,}5$ mm) und II_H ($d = 2$ mm) Fig. 9 dargestellt. Die Neigungsänderung ist nicht genügend verschieden, um die Erscheinung durch eine derartige adsorbierte Schicht erklären zu können, jedoch läßt die Verschiebung des Knickpunktes auf kompliziertere Verhältnisse schließen. Es wurden daraufhin Messungen mit einem einfachen Plattenkondensator von 0,07 mm Abstand gemacht. Diese Ergebnisse zeigt Fig. 9a. Das Aussehen der Kurve hing bei diesem Kondensator stark von den verschiedensten Umständen ab, vor allem von der Vorgeschichte. Die beiden Kurven VG zeigen zwei extreme Fälle. Die geknickte Kurve wurde aufgenommen, nachdem lange Zeit Stickstoff im Kondensator war, die andere nach Anwesenheit von Ammoniak, nach längerer Anwesenheit von Wasserdampf verlief sie ähnlich wie nach Ammoniak. Die Isolationsstücke zwischen den Platten waren bei diesem Kondensator drei kleine Glasstückchen von 0,07 mm Dicke und etwa 2 qmm Fläche,

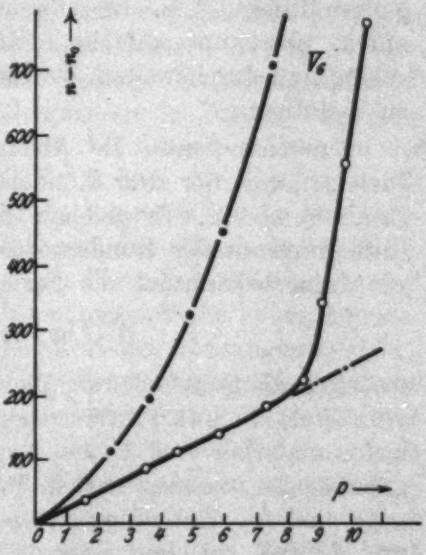


Fig. 9a

während sie bei den anderen Kondensatoren (I_H, II_H) aus drei Hartgummisegmenten von 1 mm Dicke etwa 8 qmm Fläche und einem Ring von 2 mm Breite und 5 mm Radius bestanden. Das verschiedene Aussehen der beiden Kurven V_G ließ auf eine Beeinflussung des Materials und zwar des isolierenden Dielektrikums durch die anwesenden Gase (NH_3 und H_2O) schließen.

Es wurden deshalb zwei weitere Versuche mit denselben Kondensatoren I und II gemacht, mit denen die Kurven I_H und II_H gemessen waren, nur daß an Stelle der Hartgummiisolationen (vgl. Fig. 3) jetzt Bernsteinisolationsstücke eingesetzt wurden. Das Ergebnis der Messung war jetzt Kurve I_B und II_B. Die Figur zeigt, daß die Abhängigkeit von der Isolationsfähigkeit des Isoliermaterials eine beträchtliche ist: Mit Verbesserung der Isolation werden die Kurven flacher und der Knick rückt zu höheren Drucken. Es lag daher nahe, den ganzen Effekt, d. h. die Abweichung der Kurve von der Geraden, überhaupt auf die Leitfähigkeit zurückzuführen. Es gelang nun durch weitere Versuche tatsächlich diese Annahme zu bestätigen.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Dielektrikums der drei Kondensatoren I_B, II_B und V_G vom Druck gemessen. Es geschah dies einfach durch Messung der Entladungszeit der Kondensatoren mit dem Elektrometer. Es gilt dafür bekanntlich die Formel:

$$W C \lg V_1/V_2 = T,$$

wobei T die Zeit bedeutet, die zwischen Abfall des Potentials vom Wert V_1 auf V_2 verstreicht, W den Widerstand des Isolationsmaterials und C die Kapazität des Systems. Die Ergebnisse der Messung sind in Fig. 11 wiedergegeben. Als Ordinate sind die Entladungszeiten zwischen den Potentialen 100 und 78 Volt bei einer Kapazität von 200 cm aufgetragen. Es zeigt sich, daß der Widerstand sehr stark mit dem Druck abnimmt und zwar schon von sehr kleinen Drucken an, die weit unterhalb des Sättigungsdruckes liegen. Besonders klein wird W bei den Drucken, bei denen ungefähr der Knick der Frequenzkurven (Fig. 9) liegt. Der flache Verlauf im linken Teile der Leitfähigkeitskurven ist wesentlich bedingt durch die geringe Isolation der Zuleitungen, während bei höheren Drucken

die Leitfähigkeit des Kondensators überwiegt. In Wirklichkeit würden die Kurven für die Kondensatoren allein ohne Zuleitungen sehr viel steiler verlaufen. Kurve III_Q ist z. B. die Widerstandskurve eines Kondensators mit Quarzisolationen, bei dem die Zuleitungen sehr gut isolierten. Diese Messung wird später noch benutzt werden. Die Werte der Entladungszeiten T in den unteren Teilen der Fig. 11, die aus der Zeichnung nicht mehr genau zu entnehmen sind, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

p	I_B	p	II_B	p	V_G	p	III_Q
10,2	0,7	14,4	0,5	10,3	0,15	0	54000
12,5	0,05	15,9	0,1	17,8	0,001	6,2	27000
						14,4	6
						15,9	2
						16,8	1,4

Es besteht also offensichtlich zwischen Fig. 9, Fig 9a und Fig. 11 der Zusammenhang, daß der stärkere Knick in Fig. 9 bzw. 9a einer größeren Leitfähigkeit in Fig. 11 entspricht. Außerdem entsprechen gleichen Entladungszeiten T bei den verschiedenen Kondensatoren in Fig. 11 ungefähr gleiche Abweichungen der $n - n_0$ bei denselben Drucken der entsprechenden Messungen in Fig. 9 von der Geraden. Die Abweichung in Fig. 9a ist etwas stärker, es spielen hier möglicherweise Adsorptionsschichten auf den Kondensatorplatten eine Rolle, die jedoch bei dem engen Kondensatorplattenabstand höchstens $^1/_{10}$ der von Zahn berechneten Dicke haben können. Jedoch können hier bei der Labilität der Messungen (vgl. u.) auch andere Einflüsse mitspielen. Ferner zeigten die Versuche mit Wasserdampf Figg. 9, 9a eine bedeutend größere Labilität der einzelnen Punkte, als bei den übrigen Gasen Fig. 8, d. h. es war ein langsames Kriechen des Tones n viel länger nach Einstellung des Druckes vorhanden, als bei den Gasversuchen Fig. 8. Nach dem Auspumpen wurde n_0 viel seltener und langsamer wieder erreicht. Es blieben offensichtlich Rückstände der Leitfähigkeit, die nur langsam zu beseitigen waren. Daher waren diese Versuche bedeutend schwieriger genau auszuführen, als die mit Gas. Genau dieselben Labilitätserscheinungen zeigten auch die Leitfähigkeitsmessungen Fig. 11. Es herrschen also sehr bemerkenswerte Übereinstimmungen zwischen der anormalen Abhängigkeit der Frequenz $n - n_0$

und der Leitfähigkeit des Kondensators von p. Um nun zu untersuchen, ob diese Abhängigkeit der Frequenzen von der Leitfähigkeit einigermaßen quantitativ reproduzierbar ist, wurde folgender Versuch angestellt:

Es wurde bei evakuiertem Kondensator I_B parallel zu demselben eine Leitfähigkeit von 10^7 Ohm geschaltet. Diese entspricht, wie eine kurze Rechnung zeigt, der Leitfähigkeit bei Gegenwart von etwa 18 mm Wasserdampf. Sie müßte dann, wenn der Effekt allein auf die Leitfähigkeit des Dielektrikums zurückzuführen ist, eine Frequenzänderung hervorrufen, die der Abweichung des oberen Teils der Kurve I_B (Fig. 9) von dem unteren Teil bei demselben Druck (also 18 mm) entspricht.

Es wurde zu dem Zweck ein Apparat von sehr kleiner Kapazität gebaut, der es gestattete, einen Widerstand von der Größe 10^7 Ohm parallel zum Kondensator ein- und auszuschalten, ohne daß eine merkliche Kapazitätsänderung damit verbunden war. Die Einschaltung geschah durch Eintauchen einer feinen Nadel in einen Quecksilbertropfen. Die Nadel saß in einem kleinen Hartgummipfropfen, der in einen Bernsteinklotz geführt wurde. Es wurde also ganz entsprechend den Leitfähigkeitsverhältnissen beim Druckversuch bei der Einschaltung an Stelle des sehr großen Widerstandes des Bernsteinklotzes, der viel größer als der Widerstand der Isolationsstückchen des Kondensators war, der Widerstand von 10^7 Ohm, entsprechend der Leitfähigkeit des Kondensators bei 18 mm Druck, eingeschaltet. Zunächst wurde noch der Einfluß der Kapazitätsänderung beim Einschalten kontrolliert, und zwar dadurch, daß bei unterbrochener Zuleitung der Einschalterkontakt betätigt wurde. Der Versuch ergab eine Frequenzerhöhung von 34 Schwebungen. Nach Herstellung des Kontaktes wurde der Widerstand von 10^7 Ohm wirklich parallel zum Kondensator eingeschaltet. Dieser Versuch ergab eine Frequenzerhöhung um 167 Schwebungen. Es wurde also durch die Leitfähigkeit allein die Frequenz um 133 Schwingungen erhöht. Ein Vergleich mit der Kurve I_B zeigt tatsächlich eine fast quantitative Übereinstimmung dieses Wertes mit der Abweichung des oberen Kurvenastes von unteren (145 Schwebungen) bei diesem Druck. Um jede subjektive Täuschung auszuschließen, wurde der Versuch von einem un-

beeinflußten Beobachter wiederholt und führte zu demselben Resultat.

Um vollkommen sicher zu gehen, daß der Effekt ganz unabhängig vom Plattenabstand des Kondensators ist, daß also auch die Möglichkeit der Leitfähigkeit des Wasserdampfes selber oder eine Mitbeteiligung einer adsorbierten Schicht auf den Platten vollkommen ausgeschlossen ist, wurde ein neuer Kondensator (Fig. 4) gebaut. Er besteht, wie oben schon beschrieben, aus zwei parallelen, ebenen, dreieckigen

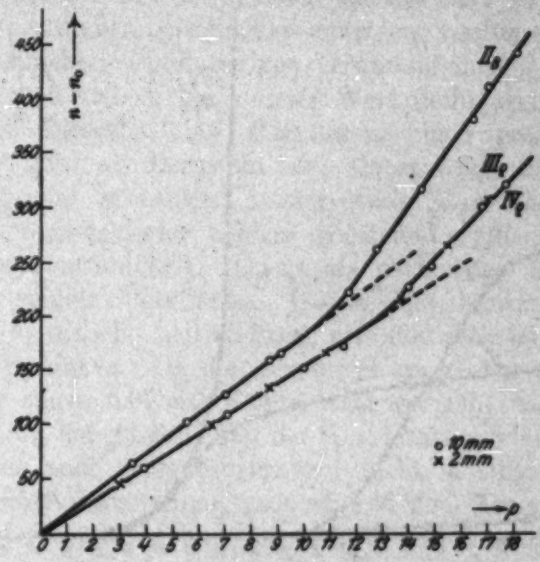


Fig. 10

Plattensätzen, die getrennt auf je 3 Quarzfüßen von 1 cm Höhe und 1 cm Durchmesser stehen. Diese Anordnung gibt die Möglichkeit, bei gleicher Isolation der Plattensätze voneinander und gleicher Kapazität, den Plattenabstand zu variieren. Es wurden nun zwei Versuche für die Abhängigkeit des $n - n_0$ vom Druck gemacht. Bei dem einen Versuch bestand der Kondensator aus 11 Platten in 1 cm Abstand, bei dem anderen aus 3 Platten in 2 mm Abstand. Die Kapazitäten waren also einander gleich. Fig. 10, Kurve III_Q und IV_Q zeigt das Ergebnis der Messung. III_Q (die Punkte sind als Kreise gezeichnet) ist die Messung mit dem 1 cm-Kondensator, IV_Q (die Punkte sind durch Kreuzchen markiert) ist

die Messung mit dem 2 mm-Kondensator. Die beiden Kurven fallen vollkommen zusammen. Daneben ist zum Vergleich die Kurve II_B mit dem 2 mm-Bernsteinkondensator gezeichnet. Hierdurch ist also die Unabhängigkeit des Knickes vom Plattenabstand einwandfrei festgestellt. Die Leitfähigkeit dieses Kondensators wurde ebenfalls gemessen (Fig. 11). Sie zeigt auch den oben beschriebenen Zusammenhang mit der Frequenzkurve wie die übrigen Messungen. Die Tabelle (S. 897) enthält auch einige Werte der Entladungszeiten für kleine

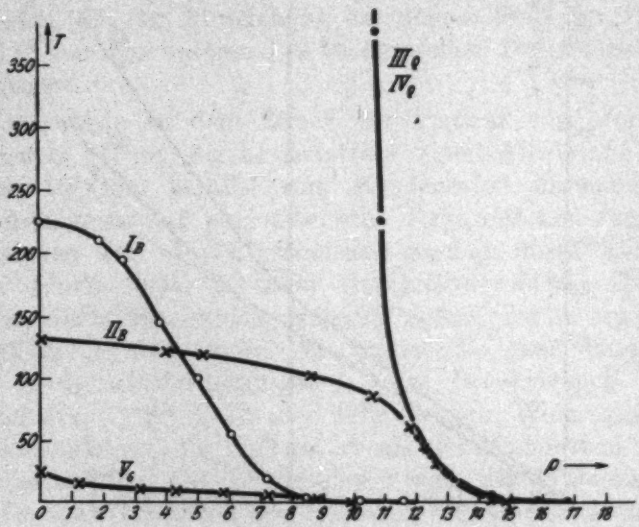


Fig. 11

Drucke, die infolge der besseren Isolation der Zuführungen bei diesem Kondensator besonders groß waren.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel an der Erklärung der Anomalie beim Wasserdampf durch die Leitfähigkeit des Isolationsmaterials. Diese Leitfähigkeit kann nun wohl nicht anders erklärt werden, als durch Adsorption einer Wasserschicht am Dielektrikum. Jedenfalls aber ist die Dicke der Schicht von viel kleinerer Größenordnung als die von Zahn für die an den Kondensatorplatten adsorbierte Schicht angegebene, da sonst eine Abhängigkeit vom Plattenabstand vorhanden sein müßte.

Aus Fig. 10 läßt sich leicht abschätzen, daß diese an den

Kondensatorplatten adsorbierte Schicht mindestens um eine Zehnerpotenz dünner ist, als von Zahn angegeben wurde, also höchstens von der Größenordnung 10^{-7} cm. Berechnet man nun aus dem Leitfähigkeitsversuch (vgl. S. 900) und den Dimensionen der Isolierstücke unter Zugrundelegung der spezifischen Leitfähigkeit reinen Wassers ($10^{-8} \cdot 5$) die Dicke der Schicht am Isoliermaterial, so ergibt sich eine Dicke von 10^{-2} cm. Da dieser Wert natürlich unmöglich ist, muß die Leitfähigkeit eine andere sein. Unter obiger Annahme einer Schichtdicke von 10^{-7} cm läßt sie sich auf etwa 10^{-3} schätzen, was der spezifischen Leitfähigkeit eines sehr verdünnten Elektrolyten entspricht. Durch geringe Verunreinigungen, die an den Isolierstücken kleben, kann dieser Wert leicht erklärt werden. Auch die Tatsache, daß Hartgummi einen größeren Leitfähigkeitseffekt als Bernstein und Quarz zeigt, ist plausibel, da Hartgummi bekanntlich immer etwas Säure abgibt. Diese wird in der adsorbierten Schicht gelöst und ergibt eine größere spezifische Leitfähigkeit. Quarz als neutralstes Material besitzt die reinste Oberfläche. Die Schicht besitzt daher die geringste spezifische Leitfähigkeit, also den schwächsten Knick der $n - n_0$-Kurve. Da die Messungen an Gasen (Fig. 8) mit dem sehr engen 0,07 mm-Kondensator gemacht wurden, kann eventuell an der Abweichung der Absolutwerte von den bisher gemessenen auch eine adsorbierte Schicht beteiligt sein. Ihre Dicke müßte dann streng proportional dem Druck wachsen. Da die Messungen nur relativ sind, konnte über die absolute Dicke dieser Schichten durch Vergleich mit Messungen eines Kondensators anderen Plattenabstandes keine sichere Aussage gemacht werden.

7. Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode angegeben, um bei enggekoppelten Schwingungskreisen doch Schwebungen zu bekommen, die frei von Störungen durch Resonanz sind.

2. Es wurde gezeigt, daß auch bei kleinen Drucken die Dielektrizitätskonstanten von N_2, O_2, H_2, CO_2, NH_3 linear vom Druck abhängen.

3. Es wurde ein Knick in der Kurve der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Wasserdampf festgestellt. Durch eine Anzahl Versuche wurde bewiesen, daß

dieser Knick auf die Leitfähigkeit des Isolationsmaterials des Kondensators zurückzuführen ist.

4. Es wurde festgestellt, daß der Widerstand auch der besten Isolationsmittel (Bernstein, Quarz, Glas) sehr stark mit wachsendem Druck von ungesättigtem Wasserdampf abnimmt.

5. Es wurden einige Schlüsse auf die Dicke und Leitfähigkeit der adsorbierten Schichten gezogen.

Hrn. Geh. Rat Professor Dr. W. Wien danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für das stets fördernde Interesse, das er ihr lieh, und für die Überlassung der nötigen Apparate.

München, Physikal. Institut d. Universität, Januar 1927.

(Eingegangen 3. Juni 1927)

7. *Berichtigung zum Aufsatze: „Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen“;*

von T. Engset

Ergänzende Betrachtungen über Bahnformen und Strahlungsfrequenzen

(Ann. d. Phys. 82. S. 1017)

In dem genannten Abschnitt hat sich leider ein Irrtum eingeschlichen, indem auf S. 1018 $N\pi abm = p_\varphi$ angesetzt wurde, statt wie bekannt $2N\pi abm = p_\varphi$, was an mehreren Stellen fehlerhafte Ausdrücke verursacht hat, die wir hierdurch zu berichtigen suchen dürfen:

S. 1018	Zeile	4	v. o.:	lies	$2N\pi abm$	statt	$N\pi abm$
S. 1018	„	13	„ „	„	$\frac{8\pi^2 me^4}{l^3h^3}$	„	$\frac{4\pi^2 me^4}{l^3h^3}$
					$\frac{2\pi me^2}{lh}b$	„	$\frac{\pi me^2}{lh}b$.
S. 1018	„	14	„ „	„	$\frac{p_\varphi lh}{2\pi me^2}$	„	$\frac{p_\varphi lh}{\pi me^2}$.
S. 1018	„	17	„ „	„	$\frac{ip_\varphi lh}{2\pi me^2}$	„	$\frac{ip_\varphi lh}{\pi me^2}$.
S. 1018	„	21	„ „	„	$\frac{lnh^2}{4\pi^2 me^2}$	„	$\frac{lnh^2}{2\pi^2 me^2}$.
S. 1018	„	23	„ „	„	$\frac{l^2nh^4}{16\pi^3 m^2e^4}$	„	$\frac{l^2nh^4}{8\pi^3 m^2e_4}$.
S. 1018	„	24	„ „	„	$\frac{b}{a}=\frac{n}{l}$	„	$\frac{2n}{l}$.
S. 1018	„	25	„ „	„	$\varepsilon=\sqrt{1-\frac{n^2}{l^2}}$	„	$\sqrt{1-\frac{4n^2}{l^2}}$.
S. 1018	„	26	„ „	„	n	„	$2n$
S. 1019	„	1	„ „	„	l	„	$l/2$
S. 1019	„	2	„ „	„	als 1	„	als 2.
S. 1019	„	4	„ „	„	1	„	$\frac{1}{2}$.
S. 1019	„	10	„ „	„	größer als l	„	gleich l.
S. 1019	„	11	„ „	„	l	„	$l/2$.

S. 1019 Zeile 11 v. o.: lies „Es ging aus dem zweiten Abschnitt hervor usw.“ statt: „Dies ging auch usw.“

S. 1019 „ 12 „ „ „ daß statt wo.

S. 1019 „ 26 „ „ „ „d. h. die Bahn ist eine Ellipse mit der Exzentrizität $\frac{\sqrt{3}}{2}$“ statt: „für die kreisförmige Elektronenbahn“.

S. 1020 „ 24 „ „ „ „einer stabilen Bahn“ statt: „einem stabilen *Kreise*“.

S. 1021 „ 14 „ „ „ *Endbahnen* statt *Kreisbahnen*.

S. 1021 „ 19–27 „ „ „ in einer n-Bahn und einer m-Bahn; auf der n-Bahn; in einer m-Bahn; von der m-Bahn nach der n-Bahn statt bezw.: in einem n-Kreise und einem m-Kreise; auf dem n-Kreise; in einem m-Kreise; von dem m-Kreise nach dem n-Kreise.

S. 1022 „ 9 „ „ „ „eine Endbahn mit der Exzentrizität $\frac{\sqrt{3}}{2}$“ statt: „ein Kreis“.

S. 1022 „ 21 „ „ „ $\varepsilon = \sqrt{1-\frac{1}{m^2}}$ „ $\sqrt{1-\frac{4}{m^2}}$.

S. 1022 „ 29 „ „ „ $\sqrt{1-\frac{1}{4m^2}}$ „ $\sqrt{1-\frac{1}{m^2}}$.

S. 1023 „ 6 „ „ „ „mit einer m-Endbahn“ statt: „mit einem m-Kreise“.

S. 1023 „ 9 „ „ „ „Ellipsen mit anderer Exzentrizität als oben angegeben“ statt: „Ellipsen“.

8. *Über die Eigenwerte der wellenmechanischen Randwertaufgaben; von Karl Bechert*

Zur Berechnung der Eigenwerte in den Randwertproblemen der Schrödingerschen Wellenmechanik sind außer Störungs- und numerischen Methoden bis jetzt folgende analytische Methoden angewandt worden. Die erste, welche Schrödinger[1]) zur Integration des „Keplerproblems" benutzte, beruht auf der Diskussion des Verhaltens von komplexen Integralen. Sie ist ziemlich mühsam, weil aus einer ganzen Reihe von möglichen Fällen die einzig erlaubten ausgeschieden werden müssen; außerdem ist die Methode vorerst auf den Fall der sogenannten Laplaceschen Differentialgleichung beschränkt, in dem man die Integraldarstellung wirklich anschreiben kann. Von anderen Autoren[2]) ist dann eine Methode vorgeschlagen worden, die auf kürzerem Weg zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen führt; die fragliche Differentialgleichung wird direkt durch einen Potenzreihenansatz integriert. Wenn es gelingt, die Reihe zum Abbrechen zu bringen, dann erfüllen die so erhaltenen Polynome die Bedingungen der Endlichkeit, Stetigkeit und Eindeutigkeit und die Parameterwerte, für welche das Abbrechen erzwungen werden kann, sind Eigenwerte.

Wir werden zeigen, daß sich die Eigenwerte in den bisher untersuchten einfachen Fällen unmittelbar aus der Differentialgleichung ablesen lassen, ohne daß man die Gleichung streng zu integrieren braucht. Die Beispiele sind alle dadurch charakterisiert, daß die singulären Punkte der Differentialgleichungen zugleich Randpunkte des Variablenbereiches sind. Für die Eigenfunktionen ergibt sich in diesen Fällen die

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361. 1926.

2) Vgl. J. Waller, Ztschr. f. Phys. 38. S. 635. 1926; A. Sommerfeld, Hamburger Vortrag, Phys. Ztschr. 1927. S. 231 und Vorlesung Winter 1926/27.

Forderung, daß sie Polynome sein müssen (nach gehöriger Abspaltung von Faktoren, vgl. unten); man kommt also zur Berechnung der Eigenfunktionen auf die Methode von Sommerfeld und Waller zurück. Enthält allgemeiner die Differentialgleichung auch Singularitäten, welche außerhalb des (physikalisch festgelegten) Veränderlichkeitsbereiches der unabhängigen Variablen liegen, so wird man im allgemeinen das Verhalten an diesen Stellen nicht festlegen können und dann wird unser Verfahren, das prinzipiell durchaus nicht immer auf Polynomlösungen zu führen braucht, in der hier gegebenen Form nicht mehr angewendet werden können.

1. Kugelfunktionen

Wir machen uns den Gedankengang am Beispiel der Kugelfunktionen klar. Gegeben sei die Differentialgleichung

$$(1) \qquad \begin{cases} (x^2-1)y'' + 2xy' + \lambda y = 0; \qquad y' = \dfrac{dy}{dx}, \\ \lambda = \text{Eigenwertparameter.} \end{cases}$$

Sie hat die drei singulären Punkte $x = +1$, $x = -1$, $x = \infty$; alle drei sind Stellen der Bestimmtheit (außerwesentlich singuläre Punkte). Gesucht sind Lösungen der Gleichung (1), die in den Punkten $x = \pm 1$ endlich bleiben und im ganzen (reellen) Intervall $-1 \leqq x \leqq +1$ eindeutig und stetig sind. Wir fassen Gleichung (1) als Differentialgleichung im Komplexen auf; ihre Lösungen lassen sich linear aus zwei voneinander unabhängigen Partikularlösungen zusammensetzen. Beide Partikularlösungen haben sowohl bei $+1$ wie bei -1 den Exponenten 0, außerdem enthält die eine ein Glied mit $\ln(x \mp 1)$. Unsere Randbedingungen lassen nur die Lösung ohne Logarithmus zu; die Entwicklung der gesuchten Eigenfunktion beginnt also in der Nähe der Stellen $x = \pm 1$ mit $(x \mp 1)^0$. Wenn es eine Lösung mit den geforderten Eigenschaften gibt, dann hat sie demnach bei $x = \pm 1$ sicher keine Verzweigung, mithin bei $x = \infty$ auch keine solche. Die gesuchte Funktion muß also eine für alle endlichen Werte der komplexen Variabeln endliche, eindeutige, stetige Funktion sein, die im Unendlichen einen außerwesentlich singulären Punkt besitzen kann; sie ist also eine ganze rationale Funktion. Wir haben

damit gezeigt, daß die Eigenfunktionen unseres Problems Polynome sein müssen, andere Lösungen kann es nach unseren Überlegungen nicht geben.

Die Eigenwerte bekommen wir nunmehr durch eine Untersuchung des Verhaltens der Lösungen im Unendlichen. Wir führen den Punkt $x = \infty$ durch die Transformation $x = \frac{1}{z}$ in den Nullpunkt der z-Ebene über; dann gilt:

$$(2) \qquad y' = -z^2 \cdot \dot{y}; \qquad y'' = z^4 \ddot{y} + 2z^3 \dot{y}; \qquad \dot{y} = \frac{dy}{dz}.$$

Aus (1) wird:

$$(3) \qquad \left(\frac{1}{z^2} - 1\right)(z^4 \ddot{y} + 2z^3 \dot{y}) - 2z\dot{y} + \lambda y = 0.$$

Bei $z = 0$ haben wir dann die asymptotische Gleichung:

$$z^2 \ddot{y} + \lambda y = 0.$$

Da die Eigenfunktionen Polynome sein müssen, so ist die höchste vorkommende Potenz x^n (wo n eine ganze Zahl) oder z^{-n}, dies gibt:

$$(-n)(-n-1)z^{-n} = -\lambda z^{-n};$$

also

$$\lambda = -n(n+1), \qquad n = 0, 1, 2 \ldots,$$

d. h. die bekannten Eigenwerte der Gleichung (1).

2. Wasserstoff

Beim Problem des Wasserstoffatoms handelt es sich darum, die Eigenfunktionen und Eigenwerte der folgenden Differentialgleichung zu bestimmen[1]):

$$(4) \qquad \begin{cases} u'' + \frac{2}{x}u' + \left(a + \frac{b}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right)u = 0; \\ a = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}; \qquad b = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2}. \end{cases}$$

E = Energie, h = Plancksche Konstante, m = Ruhmasse des Elektrons, e = Elementarladung, l eine positive ganze Zahl mit Einschluß der Null.

Die singulären Punkte sind $x = 0$ (außerwesentlich singulär mit den Exponenten l und $-l-1$) und $x = \infty$ (wesentlich singulär). Gesucht werden Lösungen, die bei $x = 0$ und $x = \infty$

1) Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 363. 1926.

endlich bleiben und im reellen Intervall $0 \leqq x \leqq \infty$ eindeutig und stetig sind. Wir müssen also diejenige Lösung wählen, die in der Nähe von $x = 0$ die Form $x^l \cdot \sum_0^\infty a_k x^k$ hat. Wir setzen wie üblich

$$u = x^l \cdot v$$

und erhalten:

$$v'' + \frac{2(l+1)}{x} v' + \left(a + \frac{b}{x}\right) v = 0. \tag{4a}$$

Jetzt hat die gesuchte Lösung bei $x = 0$ die Gestalt $\sum_0^\infty a_k x^k$. Das Verhalten der Integrale von (4a) wird für $x = \infty$ asymptotisch durch $e^{\pm\sqrt{-a}x}$ gegeben.

Wir müssen die Fälle $a > 0$ und $a < 0$ gesondert betrachten.

Wenn $a < 0$, dann kommt nur $e^{-\sqrt{-a}x}$ der Randbedingungen wegen in Betracht. Durch die Substitution $v = e^{-\sqrt{-a}x} \cdot y$ bekommen wir:

$$y'' + 2\left(\frac{l+1}{x} - \sqrt{-a}\right) y' + \left(b - 2(l+1)\sqrt{-a}\right) \frac{y}{x} = 0. \tag{5}$$

Das Verhalten bei $x = 0$ ist durch die Substitution nicht geändert worden; die Reihenentwicklung beginnt dort wieder mit x^0, so daß die Lösung von (5) bei $x = 0$ demnach keine Verzweigung[1]) haben kann (die Lösung mit dem Logarithmus kommt ja nicht in Betracht). Die gesuchte Funktion ist also sicher in der ganzen Ebene überall endlich und eindeutig. Bei $x = \infty$ muß sie langsam veränderlich sein gegenüber $e^{-\sqrt{-a}x}$, denn sonst würde für v nicht $e^{-\sqrt{-a}x}$ als asymptotisches Verhalten herauskommen. Wir werden also $\ddot{y}$ vernachlässigen, außerdem können wir $\dot{y}/z$ gegen $\dot{y}/z^2$ und y/z^2 streichen[2]) und erhalten:

$$2\sqrt{-a}\, z\, \dot{y} + \left(b - 2(l+1)\sqrt{-a}\right) y = 0.$$

Die Lösung läßt sich sofort anschreiben und lautet:

$$y = z^{-\frac{b - 2(l+1)\sqrt{-a}}{2\sqrt{-a}}} \cdot \text{const} \quad \text{oder} \quad y = x^{+\frac{b - 2(l+1)\sqrt{-a}}{2\sqrt{-a}}} \cdot \text{const}.$$

1) Die Existenz von Integralen mit den geforderten Eigenschaften wird stets vorausgesetzt; wir dürfen dies der physikalischen Bedeutung der Probleme wegen wohl tun.

2) Die Substitution (2) ist auf Gleichung (5) angewandt zu denken.

Daraus schließen wir, daß $x = 0$ oder $x = \infty$ eine Stelle der Bestimmtheit für die Funktionen y wird. Da die Funktion im Endlichen regulär und unverzweigt ist, muß sie auch im Unendlichen unverzweigt sein. Sie ist also eine ganze rationale Funktion. D. h.

$$\frac{b - 2(l+1)\sqrt{-a}}{2\sqrt{-a}} = \text{ganze positive Zahl } n', \qquad n' = 0, 1, 2 \ldots$$

Nach der Bedeutung von a, b und l (Gleichung (4)) ist dies die Formel für die Bohrschen Energieniveaus.

Wenn $a > 0$, wird das Verhalten der Lösungen von (4) im Unendlichen durch $e^{\pm i\sqrt{-a}x}$ dargestellt, die Funktionen bleiben endlich.[1]) Suchen wir uns also diejenige Partikularlösung aus, die bei $x = 0$ mit einer Konstante beginnt — das können wir immer tun, ohne daß es eine Beschränkung für den Eigenwertparameter bedeutet — dann haben wir eine Funktion mit allen geforderten Eigenschaften. Im Unendlichen hat sie eine wesentlich singuläre Stelle, ist demnach eine ganze Transzendente. Zu jedem positiven Wert von a gibt es solche Eigenfunktionen, das Eigenwertspektrum wird kontinuierlich.

3. Harmonischer Oszillator

Wir behandeln noch kurz den eindimensionalen Oszillator. Die Gleichung lautet:

$$(6) \quad \begin{cases} v'' + (a - b x^2) v = 0, & a = \dfrac{8\pi^2 m E}{h^2}; \quad b = \dfrac{16\pi^4 \nu^2 m^2}{h^2} \\ & (b \text{ stets positiv}). \end{cases}$$

Man soll die Integrale angeben, die für alle Werte $-\infty \leqq x \leqq +\infty$ eindeutig und stetig sich verhalten.

---

1) Genauer gesagt, bekommt man ein Verhalten $\dfrac{e^{\pm i\sqrt{-a}x}}{x}$, wie am besten aus (4) ersichtlich wird, wenn man darauf die Substitution $u = \dfrac{w}{x}$ anwendet. Es ist nämlich für das Studium des asymptotischen Verhaltens von Differentialgleichungen: $u'' + p(x)u' + q(x)u = 0$, sehr zweckmäßig, sie durch: $u = e^{-\frac{1}{2}\int p\,dx} \cdot w$ in die Form:

$$w'' + w\left(q(x) - \tfrac{1}{4}p^2(x) - \tfrac{1}{2}p'(x)\right) = 0$$

zu setzen, aus der man leicht alles Gewünschte erfahren kann.

Asymptotische Gleichung ($x \to \infty$)

$$v'' - b x^2 v = 0.$$

Ihre Lösung bis auf Glieder kleinerer Größenordnung:

$$v = e^{\pm \sqrt{b} \frac{x^2}{2}}.$$

Substitution: $v = e^{-\sqrt{b} \frac{x^2}{2}} \cdot y$; hieraus;

$$y'' - 2\sqrt{b}\, x y' + (a - \sqrt{b})\, y = 0, \tag{7}$$

y langsam veränderlich in der Nähe von $z = 0$ ($x = \infty$):

$$2z\sqrt{b}\, \dot{y} + (a - \sqrt{b})\, y = 0.$$

Ihr Integral:

$$y = z^{-\frac{a - \sqrt{b}}{2\sqrt{b}}} \cdot \text{const}.$$

Quantenbedingung: $\frac{a - \sqrt{b}}{2\sqrt{b}}$ = ganze positive Zahl oder:

$\frac{a}{\sqrt{b}}$ = ungerade positive Zahl, wie bei Schrödinger[1]), woraus in bekannter Weise $E = \frac{2n+1}{2} h \nu$ folgt ($n = 0, 1, 2 \ldots$).

4. Starkeffekt

Hier haben wir zwei Gleichungen vom Typus[2]):

$$(8)\quad \begin{cases} u'' + \frac{u'}{x} + \left(aFx + b + \frac{c}{x} - \frac{d}{x^2}\right) u = 0. \qquad 0 \leqq x \leqq \infty, \\ a = \mp \frac{\pi^2 m e}{h^2}, \qquad b = \frac{2\pi^2 m E}{h^2}, \\ c = (e^2 \mp \beta) \frac{2\pi^2 m}{h^2}, \qquad d = \frac{n^2}{4}, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots, \end{cases}$$

β ist die Separationskonstante, F die Feldstärke.

Die Randbedingungen sind wieder die der Stetigkeit, Endlichkeit, Eindeutigkeit im ganzen Intervall. Die Exponenten bei $x = 0$ sind $\pm \frac{n}{2}$; durch die Substitution:

---

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 515. 1926.
2) Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 80. S. 459. 1926.

$$u = x^{n/2} \cdot v,$$

werden die Exponenten (von v) bei $x = 0$ zu 0 und $-n$ und es gilt:

$$v'' + \frac{(n+1)}{x} v' + \left(aFx + b + \frac{c}{x}\right) v = 0. \tag{9}$$

Man wird wie üblich v, b und c in Reihen nach F entwickeln (F klein):

$$v = \sum v_k F^k, \quad b = \sum b_k F^k, \quad c = \sum c_k F^k.$$

In nullter Näherung resultieren die Bohrschen Energiestufen. Wir wenden uns gleich zur ersten Näherung:

$$v_1'' + \frac{(n+1)}{x} v_1' + \left(b_0 + \frac{c_0}{x}\right) v_1 + \left(ax + b_1 + \frac{c_1}{x}\right) v_0 = 0. \tag{10}$$

v_0 hat als Lösung der Gleichung:

$$v_0'' + \frac{(n+1)}{x} v_0' + \left(b_0 + \frac{c_0}{x}\right) v_0 = 0$$

die Form:

$$v_0 = e^{-\sqrt{-b_0}\,x} \cdot \sum_0^\varkappa a_k x^k,$$

wo

$$\varkappa = \frac{c_0 - (n+1)\sqrt{-b_0}}{2\sqrt{-b_0}} = 0, 1, 2 \ldots, \quad \text{vgl. S. 909}, \quad b_0 < 0.$$

Für $x \to \infty$ lautet deshalb die Gleichung (10) asymptotisch:

$$v_1'' + v_1 b_0 = 0, \quad v_1 = e^{\pm\sqrt{-b_0}\,x}.$$

Man wird wieder setzen

$$v_1 = e^{-\sqrt{-b_0}\,x} \cdot y_1, \tag{11}$$

wo y_1 jetzt bei $x = \infty$ langsam veränderlich ist.

$$\left\{ y_1'' + \left(\frac{n+1}{x} - 2\sqrt{-b_0}\right) y_1' + \left(c_0 - (n+1)\sqrt{-b_0}\right) \cdot \frac{y_1}{x} + \sum_0^\varkappa a_k x^k \cdot \left(ax + b_1 + \frac{c_1}{x}\right) = 0. \right. \tag{12}$$

Als asymptotische Form haben wir dann $z = 0$

$$+ 2\sqrt{-b_0}\, z \dot{y}_1 + \left(c_0 - (n+1)\sqrt{-b_0}\right) y_1 + a_\varkappa a z^{-\varkappa-2} = 0.$$

Ihre Lösung ist in x (bis auf Glieder geringerer Ordnung):

$$y_1 = \frac{a a_\varkappa}{4\sqrt{-b_0}}\, x^{\varkappa+2}, \tag{13}$$

y_1 muß ein Polynom sein, weil die gesuchte Funktion y_1 in der ganzen Ebene keine Verzweigung mehr hat, im Endlichen überall endlich bleibt und im Unendlichen außerwesentlich singulär ist; der Grad des Polynoms ist $\varkappa + 2$ (Gleichung (13)). Es muß also sein:

$$y_1 = \sum_0^{\varkappa+2} \gamma_k x^k \qquad \text{und} \qquad \gamma_{\varkappa+2} = \frac{a_\varkappa a}{4\sqrt{-b_0}},$$

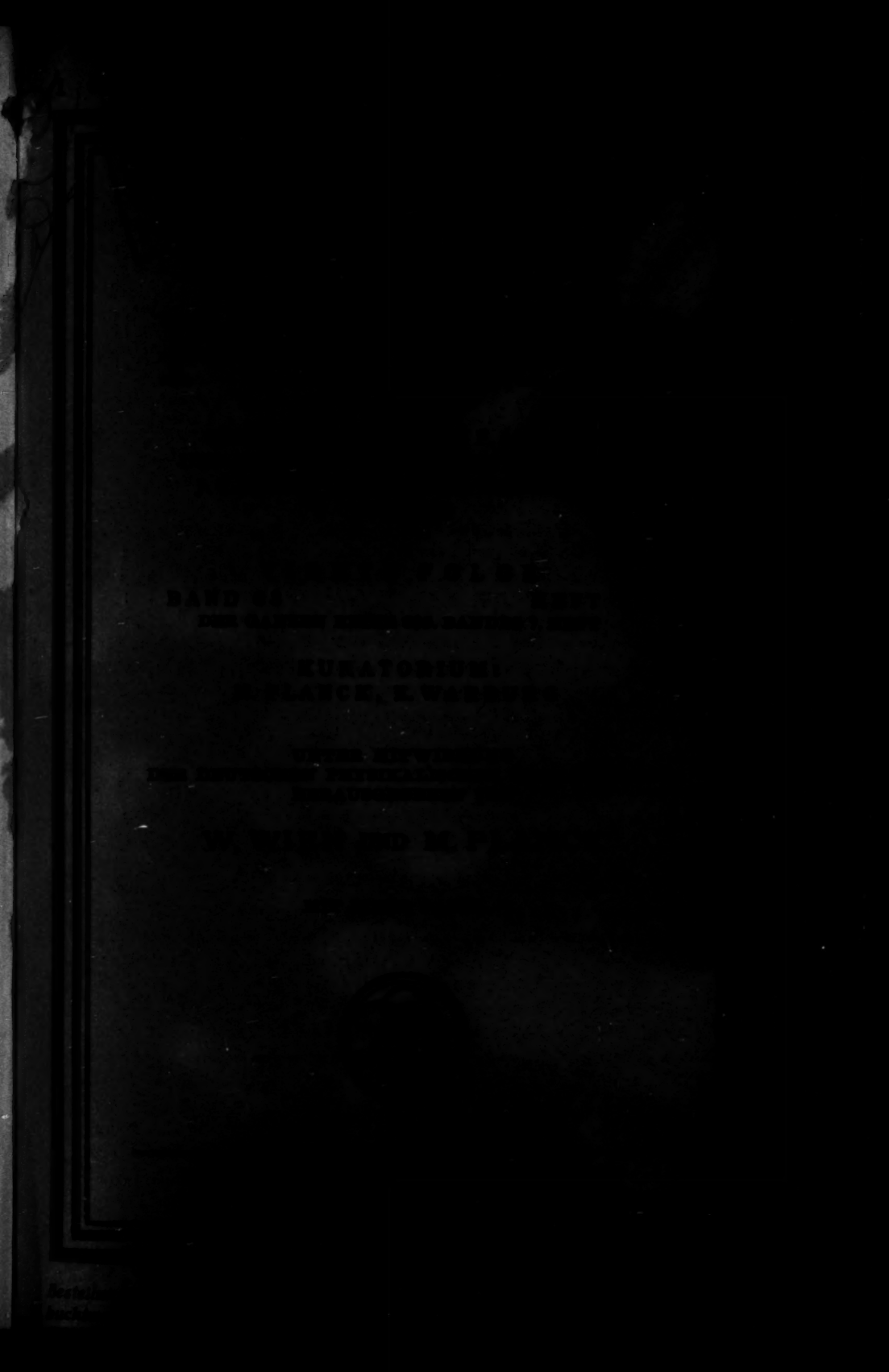
wie aus (12) oder (13) abgelesen werden kann. Daraus läßt sich wie bei Waller[1]) die Quantenbedingung gewinnen.

München, Institut für theoretische Physik.

---

1) J. Waller, a. a. O.

(Eingegangen am 20. Juni 1927)



1927 № 15

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Die Variation der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen beim Entgasungs- und Gasbeladungsprozeß an Palladium und Platin;* von *Willy Bennewitz*

Die Einwirkung der Gase auf den lichtelektrischen Grundvorgang ist erwiesen. Es liegt eine große Anzahl von Arbeiten vor, welche die lichtelektrische Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Gasgehalt der Metalle darlegen. (1)[1])

Jünger sind die Untersuchungen, die den Einfluß der Entgasung auf das Wandern der langwelligen Grenze nachweisen. (2)

Auch die Ermüdungserscheinungen werden zum größten Teil dem veränderlichen Gaszustand der Metalle zugeschrieben. Predwoditelew und Witt stellten eine Theorie hierzu auf. (3)

Ferner wurde die Vermutung, daß die Entgasung auf die Kontaktpotentialdifferenz einwirkt, experimentell bestätigt. (4)

Daß schließlich auch die Höchstenergien und die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen durch Änderung des Gaszustandes der Metalle eine Veränderung erfahren, wurde in einer jüngsten Arbeit nachgewiesen. (10)

So reichhaltig auch das Material ist, das die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes vom Gasgehalt darlegt, so umstritten sind jedoch noch die genaueren Vorstellungen über die Mitwirkung der Gase. Vor allem haben wir keine Mittel in der Hand, den jeweiligen Gaszustand des Metalles exakt zu definieren oder gar zu reproduzieren, sei es das Metallvakuum (Innenvakuum), die Oberflächenbeschaffenheit, Gasadsorption und wohlmöglich auch das Zellenvakuum. (5) Dazu kommt noch das verschiedene, noch zu wenig untersuchte Verhalten der Metalle gegenüber verschiedenen Gasen (Chemosorption, Adsorption, Absorption) (6) und der damit

1) Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

zusammenhängende, von Fall zu Fall verschiedene Entgasungs- und Gasbeladungsprozeß, was für das Gewinnen vergleichender Gesichtspunkte erschwerend wirkt.

Trotz der eben erwähnten Schwierigkeiten haben wir aber in dem Entgasungs- und Gasbeladungsprozeß ein experimentell einfaches Mittel in der Hand, um den Zusammenhängen der einzelnen lichtelektrischen Erscheinungen nachzugehen.

So besteht ein Zusammenhang zwischen maximaler Geschwindigkeit der von einem monochromatischen Lichtstrahl ausgelösten Elektronen und der langwelligen Grenze, wie er in der Einsteinschen Gleichung seinen gesetzmäßigen Ausdruck gefunden hat.

Untersuchungen von Woodruff (7) weisen aufs neue auf einen Parallelismus zwischen der Veränderlichkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit und der Verschiebung der Grenzwellenlänge hin.

Klemperer (8) fand bei einer anfangs geschabten Zinkelektrode nach längerem Stehen im Vakuum, daß der Abnahme des lichtelektrischen Stromes eine merkliche Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen parallel geht.

Auf Grund dieser Erwägungen machte ich es mir zur Aufgabe, neben der Aufnahme der Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit vom Gasgehalt der Metalle auch die Grenzwellenlänge, die Empfindlichkeit und die Ermüdungserscheinung zu untersuchen.

I. Versuchsanordnung

Die Versuchszelle bestand aus einer Glaskugel von 11 cm Durchmesser, die innen versilbert war. Dem Belag, der als Anode und zugleich als elektrostatischer Schutz diente, konnte durch einen eingeschmolzenen Platindraht jede gewünschte Spannung zugeführt werden. Das Quarzfenster war mit weißem Siegellack auf den Tubus (4 cm Φ) aufgekittet. Die zwei Zuleitungen für den Glühstrom, bestehend aus 2 mm starken Messingstäben von 22 cm Länge, waren in Bernstein isoliert eingekittet. An diesen befand sich in der Mitte der Zelle die vertikal gespannte Folie. Während der Messungen lagen die Zuleitungen an einem Quadrantenpaar des Elek-

trometers. Zur Verwendung kam ein Quadrantenelektrometer nach Kleiner mit etwa 3 cm Kapazität und mit einer Empfindlichkeit von 2600 Skalenteilen pro Volt bei 20 Volt Nadelspannung und 2,50 m Skalenabstand. Unmittelbar vor die Zelle war ein Kühlrohr gelegt, das in flüssige Luft tauchte, um Quecksilber- und Fettdämpfe auszufrieren. Den weiteren Verlauf der Vakuumanordnung zeigt Fig. 1. Der Quecksilberverschluß I sollte einen guten Abschluß des Hochvakuums sichern. Mittels des Quecksilberverschlusses II war es möglich, die Zelle und den Mc Leod (untere Meßgrenze $7 \cdot 10^{-5}$ mm Hg) von dem Pumpensystem abzuschließen, was

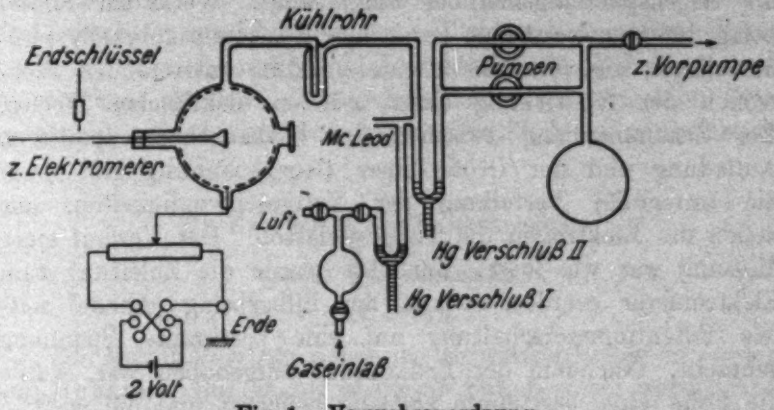


Fig. 1. Versuchsanordnung

besonders für Gaseinlaß vorgesehen war. Zwei parallel geschaltete Kondensationspumpen und eine Quecksilberdampfstrahlpumpe nach Volmer sorgten für hinreichend gutes Vakuum, das stets kleiner als 10^{-5} mm Hg war. Als Lichtquelle diente eine Hochdruck-Quarzquecksilberlampe von Heraeus für 220 Volt. Ihr Licht wurde durch einen Ultraviolett-Monochromator von Fuess mit feststehenden Rohren und beweglichem Quarzdoppelprisma mit konstanter Ablenkung von 90° zerlegt. Beide Spaltbreiten betrugen etwa 0,5 mm. Ein Quarzachromat mit 25 cm Brennweite entwarf auf der Folie einen strichartigen Lichtfleck von 8 mm Länge. Es wurde immer mit der Linie 254 $\mu\mu$ und vergleichsweise auch mit der Linie 280 $\mu\mu$ gearbeitet. Das Entgasen der Folie geschah durch Glühen mit Gleichstrom. Die Glühbehandlung der Palladiumfolie erforderte große Vorsicht.

Es kam meist zu einem plötzlichen Durchbrennen, was Stumpf (9) auf eine Strukturänderung des Metalls zurückführen will. Das intermittierende Glühen geschah derart, daß die Folie innerhalb 30 Sek. 3 Sek. glühte. Dabei hatten die Pumpen genügend Zeit, das freiwerdende Gas wegzuschaffen. Die verwendeten Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) wurden Bomben entnommen und mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

II. Methoden

1. Zur Messung der Austrittsgeschwindigkeiten wurde die Gegenspannungsmethode angewendet. Wenn der Silberbelag der Kugel auf eine bestimmte Spannung gebracht wird, unterliegen die von der belichteten Folie austretenden Elektronen der Einwirkung eines radialen elektrischen Feldes. Der Zusammenhang zwischen der beobachtbaren positiven Aufladung und der Größe einer Gegenspannung gibt dann die (integrale) Verteilung der Voltgeschwindigkeiten, mit denen die Elektronen die Folie verlassen. Der Verlauf einer Messung war wie folgt: Zunächst wurde die Zuleitung zum Elektrometer geerdet, sodann der Silberbelag (Anode) mittels Potentiometerschaltung auf eine bestimmte Spannung gebracht. Nachdem der Erdkontakt aufgehoben war, wurde die Folie eine bestimmte Zeitlang belichtet und die positive Aufladung des Elektrometers beobachtet. Die Belichtungszeit, mit Metronomen gemessen, betrug 10—30 Sek., je nach der Empfindlichkeit der Folie und war innerhalb einer Versuchsreihe konstant. Die Anodenspannung wurde meist von -2 Volt nach $+2$ Volt in Schritten von 0,1 Volt variiert.

2. Zur Kontrolle der Verschiebung der Grenzwellenlänge diente wie bei Kluge (10) die Bestimmung des Sättigungsstromes für zwei verschiedene Linien, meist 254 $\mu\mu$ und 280 $\mu\mu$. Eine Zunahme des Sättigungsstromes bei 280 $\mu\mu$, ausgedrückt in Proz. des Sättigungsstromes bei 254 $\mu\mu$, bedeutet eine Verschiebung der Grenzwellenlänge nach längeren Wellen und umgekehrt.

3. Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Folie und Anode, die zugleich für die Bestimmung der Absolutwerte der Geschwindigkeiten erforderlich ist, war aus der Lage des Sättigungspunktes der Gegenspannungskurve zu ersehen.

Sie ist gleich der Abszisse des Sättigungspunktes. Eine Kontrolle für die Lage dieses Punktes gab die Aufnahme einer Gegenspannungskurve für eine zweite Linie (280 $\mu\mu$).[1])

4. Zur Bestimmung der jeweiligen lichtelektrischen Empfindlichkeit (Emissionsfähigkeit) der Folie diente der Sättigungsstrom, der jedoch in willkürlichem Maß gemessen wurde, wie sich aus der eben dargelegten Methode zur Messung der Austrittsgeschwindigkeiten ergibt. Da bekanntlich die Zahl der austretenden Elektronen von der Intensität des einfallenden Lichtes und von der Belichtungszeit abhängt, mußten diese beiden Faktoren bei der Feststellung der jeweiligen Empfindlichkeit in Betracht gezogen werden, d. h. es mußte der Ausschlag am Elektrometer auf einen bestimmten Wattverbrauch der Lampe und eine bestimmte Belichtungszeit umgerechnet werden. Um Fehlerquellen zu vermeiden, war es günstig, die Lampe möglichst gleichbleibend zu belasten.

III. Ergebnisse der Untersuchungen

Erste Versuchsreihe

Palladium

Die Metallfolien, an denen die Messungen erfolgten, waren von Heraeus, Hanau, als chemisch rein bezogen worden und hatten eine Länge von 30 mm, eine Breite von 2 mm und eine Dicke von 0,01 mm. Nachdem die nicht weiter vorbehandelte Folie in die Zelle eingebracht war, blieb sie eine Nacht im Hochvakuum stehen. Die in Tab. 1 angeführten Messungen an Palladium entsprechen folgender Folienbehandlung:

Pd I ist ungeglüht.

Pd II mit etwa 1 Amp. (schwache Rotglut) 3 Sek. geglüht, $^1/_2$ Stde. danach gemessen.

Pd III mit 1,2 Amp. (Rotglut) 30 Sek. geglüht, 1 Stde. danach gemessen.

Pd IV mit 1,6 Amp. (helle Rotglut) 2 Sek. geglüht, 1 Stde. danach gemessen.

---

1) Vgl. Richardson und Compton, Phil. Mag. 24. S. 570. 1912; Hennings, Phys. Rev. 4. S. 228. 1914; Millikan, Phys. Rev. 4. S. 73. 1914; 7. S. 355 und 18. 1916.

Pd V eine Nacht im Hochvakuum gestanden, darauf mit 1,9 Amp. 15mal 2 Sek. (30 Sek. Pause) geglüht.

Pd Va ist $^1/_2$ Stde., Vb 5 Stdn. und Vc 9 Stdn. nach dem Glühen gemessen.

Pd VI mit 2,0 Amp. 6 Stdn. intermittierend geglüht, 7 Stdn. danach gemessen.

Pd VII durchgebrannt, an der Schmelzstelle gemessen.

Pd VIII in Wasserstoff (6 mm Mg) eine Nacht gestanden.

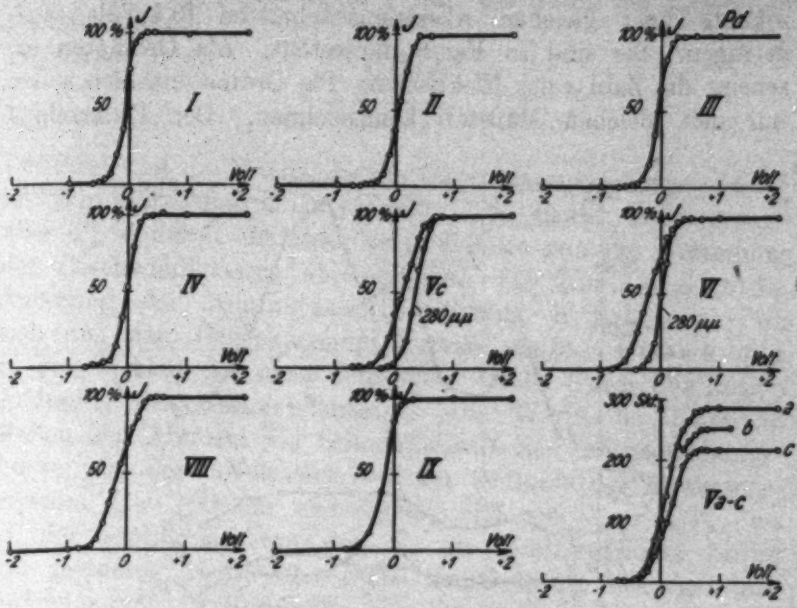
Pd IX eine Nacht in Luft gestanden.

Tabelle 1

Volt	I J %	II J %	III J %	IV J %	V J %	VI J %	VIII J %	IX J %
− 2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	−0,8	−1,5	−1,0
− 1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	−0,5	−0,7	—
− 0,9	—	—	—	—	—	0,0	—	—
− 0,8	—	—	—	—	—	0,5	0,0	0,0
− 0,7	—	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
− 0,6	0,0	0,2	0,3	0,7	0,2	4,5	2,9	2,3
− 0,5	0,7	0,6	1,3	—	—	11,6	7,5	—
− 0,4	3,0	1,3	2,5	2,5	1,1	24,0	17,5	14,2
− 0,3	7,4	2,6	5,4	4,2	—	37,2	29,6	—
− 0,2	20,4	7,0	15,0	12,6	8,0	50,0	38,4	38,7
− 0,1	37,1	20,0	35,6	31,8	19,1	65,0	56,7	—
0,0	76,0	37,5	64,4	53,2	34,6	72,0	70,0	84,2
0,1	92,5	56,0	84,3	79,0	45,0	86,7	80,0	95,5
0,2	98,0	75,6	95,5	95,3	59,1	92,3	87,5	97,8
0,3	100,0	90,5	99,5	98,5	67,7	97,1	96,3	99,0
0,4	100,3	98,3	99,5	99,0	86,0	98,7	100,0	100,0
0,5	—	99,0	—	—	95,0	99,3	100,3	—
0,6	—	99,6	—	100,0	98,0	—	100,0	—
0,7	—	100,0	—	—	99,5	100,0	—	—
0,8	—	—	—	—	99,5	—	—	—
1,0	—	100,3	99,7	100,2	100,0	100,2	—	—
2,0	100,5	100,6	100,0	100,0	101,0	100,5	100,2	100,8

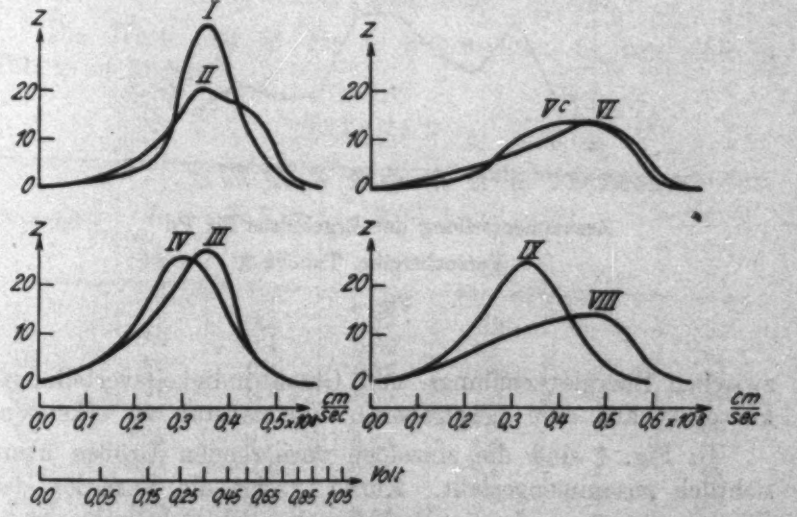
Die römischen Ziffern bezeichnen die einzelnen Zustände und zugleich die zugehörigen Gegenspannungskurven, die in Fig. 2 dargestellt sind. J bezeichnet den lichtelektrischen Strom, ausgedrückt in Proz. des Sättigungsstromes. Die Voltzahlen beziehen sich auf die Anodenspannung.

Differenziert man die Gegenspannungskurven, so erhält man die Energieverteilungskurven, aus der die Verteilung der austretenden Elektronen auf die vorhandenen Voltgeschwindigkeiten zu ersehen ist. Bei der graphisch aus-



Gegenspannungskurven für Pd (254 μμ)
1. Versuchsreihe, Tabelle 1

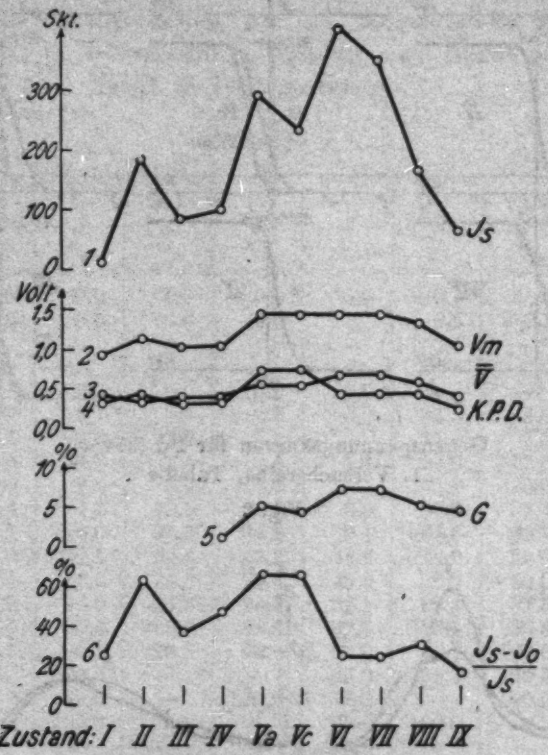
Fig. 2



Geschwindigkeitsverteilungskurven für Pd (1. Versuchsreihe)

Fig. 3

geführten Differentiation wurde die Neigung der Kurvensekante über gleichen Abszissenabschnitten (0,1 Volt) aufgetragen. Sie sind in Fig. 3 dargestellt. Als Ordinaten erscheint die Zahl z der Elektronen. Die Ordinatenzahlen sollen nur den gleichen Maßstab kennzeichnen. Der Unterschied



Zusammenstellung der Ergebnisse für Pd
1. Versuchsreihe, Tabelle 2

Fig. 4

zwischen Energieverteilungs- und Geschwindigkeitsverteilungskurve ist aus dem beigegebenen Voltmaßstab zu erkennen.

In Fig. 4 sind die einzelnen variierenden Größen übersichtlich zusammengestellt. Kurve 1 zeigt die Variation des Sättigungsstromes J_s als Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit. Kurve 2 zeigt die Höchstenergien V_m. Kurve 3

stellt die mittleren Energien $\bar{V}$ dar, die durch die Beziehung gegeben sind:

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{V_m} V\,dJ}{J_s} \cdot \quad (11)$$

Der Zähler ist die Fläche, die die Gegenspannungskurve von V_m bis zum Sättigungspunkt einhüllt. Die Größe $\bar{V}$ ist gegenüber V_m dadurch charakterisiert, daß sie von der Verteilung der Geschwindigkeiten abhängig ist. Die Kurve 4 zeigt die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz K. P. D., wie sie sich aus den Gegenspannungskurven ergibt. Kurve 5 gibt in den Werten der oben definierten Größe G die qualitative Änderung der Grenzwellenlänge. Die Werte der Kurve 6 stellen den Abstand des Schnittpunktes der Gegenspannungskurve mit der 0 Voltachse von der Ordinate des Sättigungsstromes $J_s = 100$ dar und ergeben sich aus $J_s - J_0/J_s$, wo J_s der Sättigungsstrom und J_0 der lichtelektrische Strom bei geerdeter Anode ist. Diese Größe wurde deswegen mit aufgenommen, weil an ihr eine Veränderung der Kurvenform sehr anschaulich zu erkennen ist (vgl. Fig. 2) und nur zwei Messungen genügen, um eine Änderung der Verteilung festzustellen. Das ist besonders für Feststellung zeitlicher Veränderungen (Ermüdungserscheinungen) günstig.

Die Werte der in Fig. 4 dargestellten Größen sind in Tab. 2 zu finden.

Tabelle 2

Zustand	J_s Skt.	K.P.D. Volt	$\bar{V}$ Volt	V_m Volt	G %	$\frac{J_s - J_0}{J_s}$ %
I	9	0,3	0,39	0,9	—	24
II	183	0,4	0,36	1,1	—	62
III	80	0,3	0,37	1,0	—	36
IV	97	0,3	0,35	1,0	1	47
Va	286	0,7	—	1,4	5	66
Vc	225	0,7	0,55	1,4	4	66
VI	400	0,4	0,64	1,4	7	25
VII	340	0,4	—	1,4	7	25
VIII	180	0,4	0,53	1,3	5	30
IX	60	0,2	0,38	1,0	4	16

Zweite Versuchsreihe

Palladium

Die Messungsergebnisse für eine zweite Palladiumfolie, 3 mm lang, 1,5 mm breit und 0,01 mm dick, ebenfalls von Heraeus, sind in Tab. 3 wiedergegeben. In Fig. 5 sind die zugehörigen Gegenspannungskurven, in Fig. 6 die Geschwindigkeitsverteilungen zu sehen

Tabelle 3

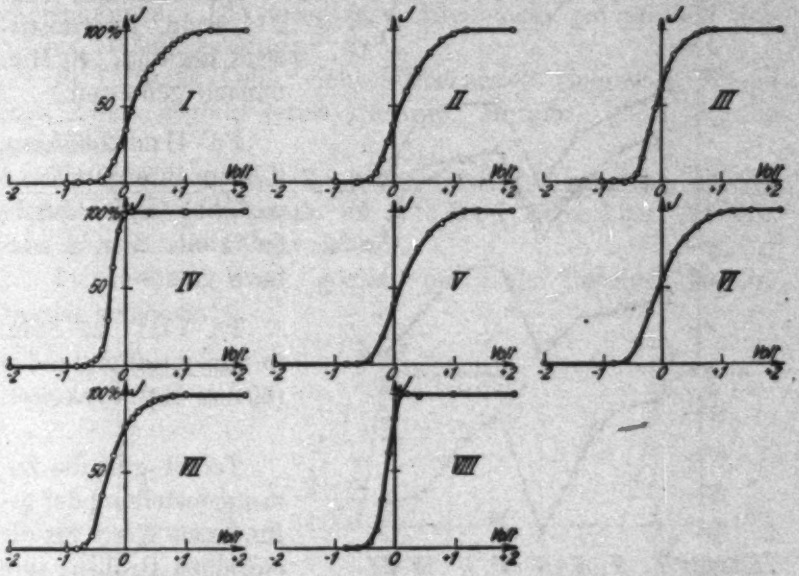
Volt	I J %	II J %	III J %	IV J %	V J %	VI J %	VII J %	VIII J %
− 2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
− 1,0	—	0,0	0,0	—	—	—	—	—
− 0,8	0,0	—	—	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0
− 0,7	0,0	—	—	0,8	—	—	2,5	—
− 0,6	0,5	0,0	0,0	2,2	0,5	1,5	8,9	0,5
− 0,5	—	—	1,2	4,0	—	—	—	—
− 0,4	1,5	1,3	4,3	10,2	3,2	13,4	35,1	4,0
− 0,3	5,1	5,2	14,7	35,0	—	—	—	12,0
− 0,2	14,1	14,4	32,0	64,0	18,9	34,6	60,5	32,5
− 0,1	24,1	24,8	48,5	88,5	—	—	—	62,0
0,0	34,2	36,6	60,5	99,2	40,0	54,7	79,8	84,0
0,1	47,0	—	76,0	100,0	—	—	85,2	100,0
0,2	60,3	59,0	83,5	—	58,7	72,0	90,5	100,0
0,3	68,8	—	—	—	—	—	—	—
0,4	75,2	73,8	92,0	—	75,5	81,8	95,3	99,5
0,5	80,0	—	—	—	—	—	97,3	—
0,6	83,3	85,0	97,0	—	86,8	90,0	98,0	—
0,7	87,0	—	99,2	—	—	—	—	—
0,8	90,2	93,0	100,0	—	92,3	95,5	99,5	—
0,9	93,8	—	100,2	—	—	—	—	—
1,0	96,0	97,8	—	100,3	98,0	98,5	100,5	100,0
1,2	98,0	100,3	—	—	100,0	99,6	—	—
1,4	100,0	100,0	—	—	100,0	100,0	—	—
2,0	100,0	100,0	100,5	101,0	100,6	100,0	100,0	100,0

Die Ergebnisse entsprechen folgenden Folienbehandlungen: Pd I ist mit 1 Amp. (Rotglut) 1 Sek. geglüht, 1 Stde. danach gemessen.

Pd II 5 Stdn. im Vakuum gestanden, Pumpen liefen weiter.

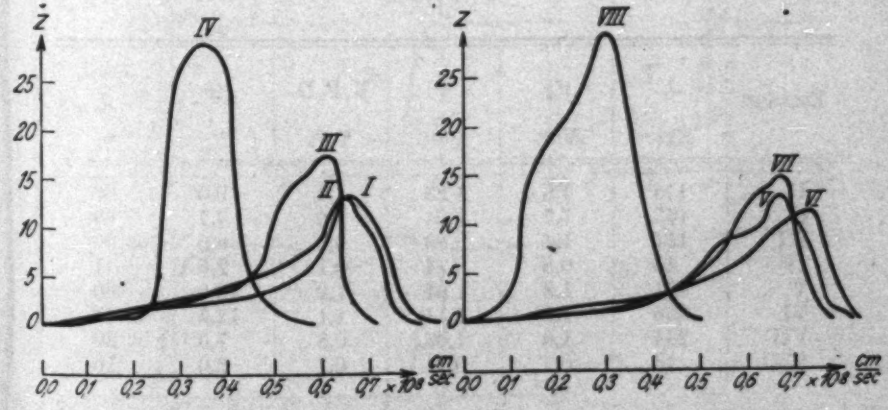
Pd III mit 1,7 Amp. (helle Rotglut) 3 Sek. geglüht, gleich danach gemessen.

Pd IV 4 Stdn. intermittierend mit 2,50 Amp. geglüht, Luft in die Anordnung gekommen (1 Atm., etwa 8 Stdn.), dann 12 Stdn. im Vakuum gestanden.



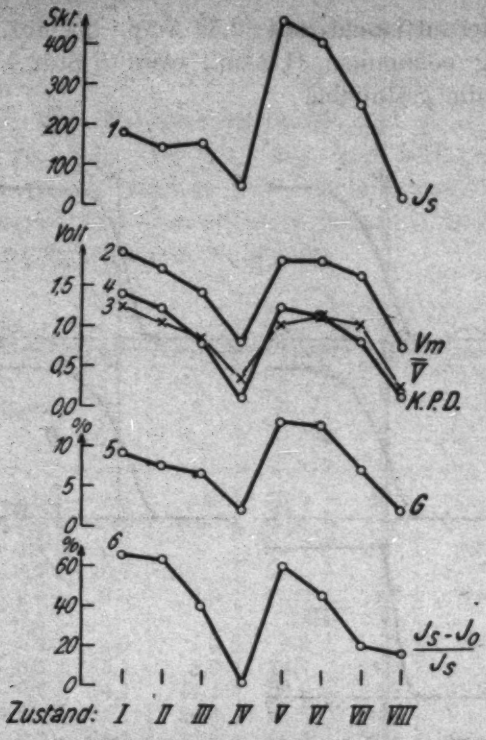
Gegenspannungskurven für Pd (254 $\mu\mu$). 2. Versuchsreihe, Tabelle 3

Fig. 5



Geschwindigkeitsverteilungskurven für Pd. 2. Versuchsreihe

Fig. 6



Zusammenstellung der Ergebnisse für Pd 2. Versuchsreihe, Tabelle 4

Fig. 7

Pd V mit 2,55 Amp. 2 Sek. geglüht, 20 Min. danach gemessen.

Pd VI mit 2,65 Amp. $2^1/_2$ Stdn. intermittierend geglüht, 40 Min. danach gemessen.

Pd VII mit 2,65 Amp. 3 Stdn. intermittierend geglüht, Folie durchgebrannt, 2 Stdn. danach gemessen.

Pd VIII 24 Stdn. in Sauerstoff gestanden (60 mm Hg), evakuiert.

Tab. 4 gibt die Zusammenstellung der gefundenen Werte für die einzelnen Größen, ihre graphische Darstellung befindet sich in Fig. 7.

Tabelle 4

Zustand	J_s Skt.	V_m Volt	$\bar{V}$ Volt	K.P.D. Volt	G %	$\frac{J_s - J_0}{J_s}$ %
I	176	1,9	1,23	1,4	9,0	66
II	143	1,7	1,04	1,2	7,7	63
III	151	1,4	0,83	0,8	6,6	39
IV	46	0,8	0,34	0,1	2,5	1
V	451	1,8	1,01	1,2	13,0	60
VI	396	1,8	1,11	1,1	12,5	45
VII	244	1,6	1,03	0,8	7,0	20
VIII	16	0,7	0,24	0,1	2,0	16

J_s ist hier auf 200 Watt Lampenleistung und auf eine Belichtungszeit von 10 Sek. bezogen.

Dritte Versuchsreihe

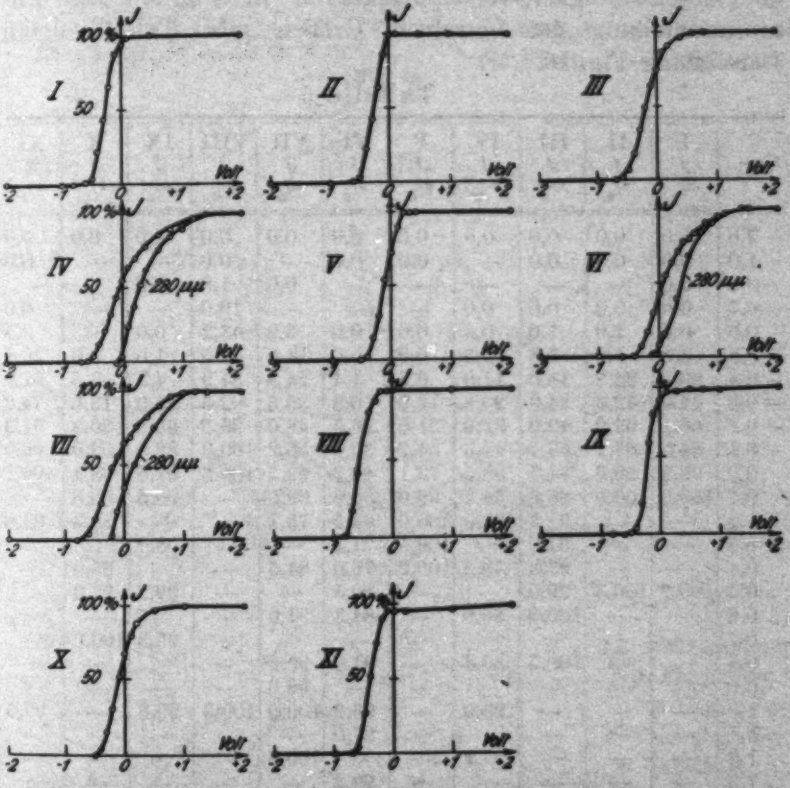
Platin

Eine weitere Versuchsreihe wurde an einer Platinfolie (30 mm lang, 2 mm breit und 0,01 mm dick) von Heraeus vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen folgender Folienbehandlung:

Pt I frische Folie, nicht vorbehandelt eingesetzt, einmal etwa 2 Sek. geglüht (etwa 1,5 Amp., Rotglut), gleich danach gemessen.

Pt II 4 Sek. mit 2,8 Amp, (Gelbglut) geglüht, infolge starker Gasabgabe stark am Mc Leod bemerkbar, 20 Min. danach gemessen (Klebvakuum).

Pt III 2mal 2 Sek. geglüht (schwache Rotglut), 20 Min. danach gemessen.



Gegenspannungskurven für Pt ($\lambda = 254\ \mu\mu$). 3. Versuchsreihe, Tabelle 5
Fig. 8

Pt IV 2 Stdn. intermittierend mit 2,5 Amp. (helle Rotglut) geglüht, 2 Stdn. danach gemessen.

Pt V 15 Stdn. in Sauerstoff gestanden (60 mm Hg).

Pt VI 1 Sek. geglüht (Rotglut), gleich danach gemessen.

Pt VII 10 Stdn. intermittierend mit 2,4 Amp. geglüht.

Pt VIII 10 Stdn. intermittierend mit 3,5 Amp. (Weißglut) geglüht, 4 Stdn. danach gemessen.

Pt IX mit Sauerstoff beladen (60 mm Hg), darin 2 Stdn. intermittierend geglüht, 1 Stde. ungeglüht, evakuiert.

Pt X 1 mal 2 Sek. mit 3,4 Amp. geglüht, danach gemessen.

Pt XI mit 3,5 Amp. intermittierend geglüht, nach 1 Stde. durchgebrannt, danach gemessen.

Die Ergebnisse hierzu sind aus Tab. 5 zu ersehen. Die Gegenspannungskurven für Platin befinden sich in Fig. 8, die Geschwindigkeitsverteilungskurven in Fig. 9. Die Zusammenstellung der einzelnen Größen gibt Tab. 6, deren Darstellung Fig. 10.

Tabelle 5

Volt	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	J %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %	*J* %
− 2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
− 1,0	0,0	0,0	0,0	—	0,0	0,0	—	0,0	—	—	0,0
− 0,8	0,0	—	—	—	—	—	0,0	1,8	0,0	—	—
− 0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	19,0	—	—	0,0
− 0,6	0,5	1,0	1,0	0,4	0,0	0,0	3,9	43,2	0,0	—	3,5
− 0,5	3,8	5,0	5,8	2,5	0,0	0,0	14,0	67,5	1,0	0,0	26,8
− 0,4	20,2	22,8	18,0	11,0	0,8	1,4	24,8	84,9	4,3	2,5	52,0
− 0,3	44,0	42,3	34,3	20,8	12,9	6,8	36,5	92,5	21,0	13,6	74,2
− 0,2	66,1	63,0	49,0	32,0	31,0	16,5	48,0	99,5	60,8	30,8	91,3
− 0,1	84,5	87,1	63,1	44,3	54,2	30,0	56,2	100,0	82,3	52,0	96,0
0,0	95,2	99,6	74,7	55,1	73,1	43,2	63,5	100,2	91,5	68,4	96,2
0,1	100,0	100,0	86,0	64,4	90,0	55,6	69,0	—	96,5	80,6	—
0,2	—	—	91,2	69,0	100,0	64,5	75,1	—	—	88,3	95,8
0,3	—	—	94,0	—	100,5	71,3	—	—	98,0	—	—
0,4	—	—	97,3	79,3	100,2	76,0	84,5	—	—	95,0	—
0,5	100,2	100,3	99,5	—	—	80,5	—	—	99,2	97,3	—
0,6	—	—	100,0	86,0	—	84,3	91,0	—	—	—	—
0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	98,3	100,0	—
0,8	—	—	100,5	89,4	—	91,0	96,4	—	—	—	—
0,9	—	—	—	—	—	—	98,6	—	—	—	—
1,0	—	—	—	93,0	—	95,2	100,0	100,3	99,3	—	97,5
1,1	—	—	—	—	—	97,0	—	—	—	—	—
1,2	—	—	—	97,2	—	—	100,5	—	—	—	—
1,3	—	—	—	—	—	99,2	—	—	—	—	—
1,4	—	—	—	100,0	—	100,0	100,2	—	—	—	—
1,5	—	—	—	—	—	99,5	—	—	—	—	—
2,0	100,6	100,0	101,0	100,5	100,3	101,2	100,8	100,6	100,3	101,0	100,0

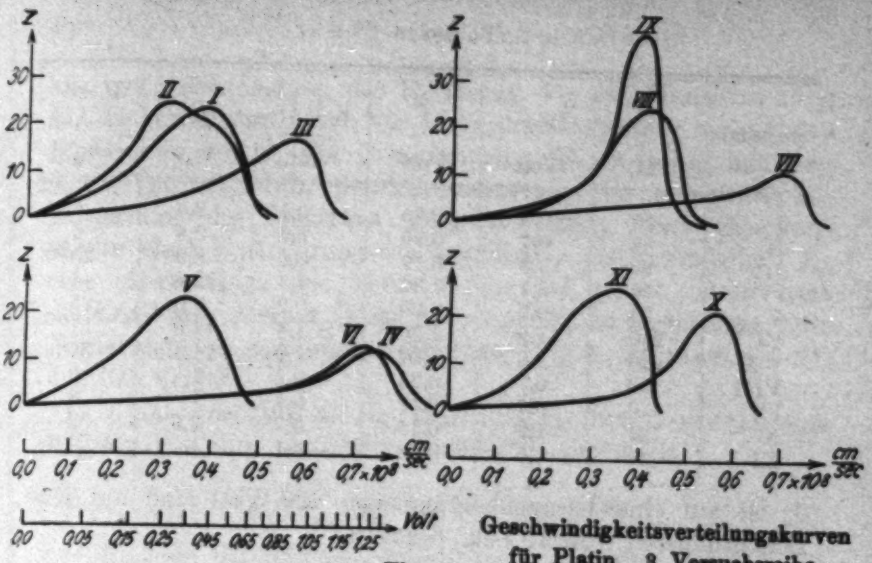
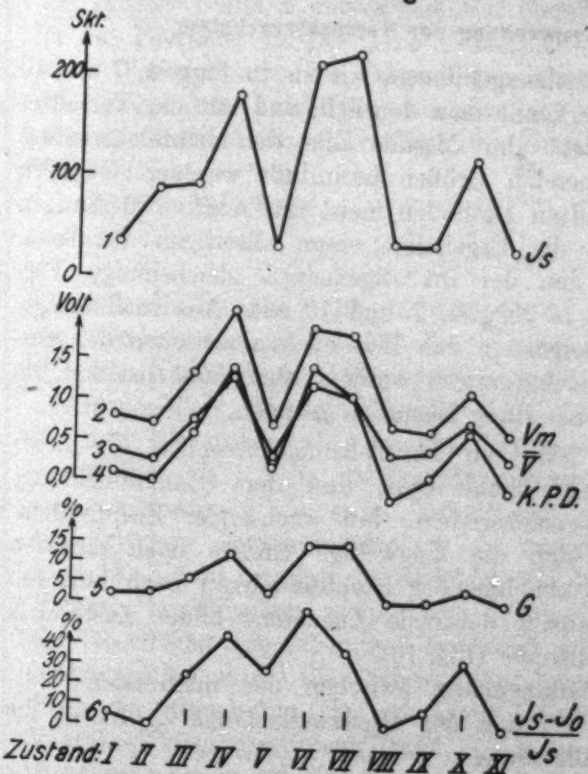


Fig. 9 Geschwindigkeitsverteilungakurven für Platin. 3. Versuchsreihe



Zusammenstellung der Ergebnisse für Platin. 3. Versuchsreihe, Tabelle 6

Fig. 10

Lösung	J_∞	T_∞	T_∞	$\frac{T_\infty}{T_\infty}$	α	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$
	Min.	Min.	Min.	Min.		
I	90	0,8	0,25	0,1	25	0,4
II	45	0,7	0,20	0,0	25	0,4
III	60	1,5	0,77	0,5	85	0,8
IV	170	2,1	1,20	1,4	120	0,8
V	95	0,7	0,50	0,2	30	0,3
VI	210	1,9	1,20	1,4	140	0,7
VII	200	3,6	1,07	1,0	144	0,7
VIII	90	0,7	0,35	0,2	1	0,0
IX	90	0,7	0,30	0,1	1	0,0
X	121	1,2	0,75	0,7	3,8	0,0
XI	30	0,6	0,28	0,1	1	0,0

α bei einer Lampenleistung von 250 Watt und einer Belichtungszeit von 10 Sek. bezogen.

IV. Interpretation der Versuchsergebnisse

Aus den Versuchsergebnissen, wie sie in Figur [illegible] dargestellt sind, erkennt man deutlich, daß mit der [illegible] Zustandes der Metalle alle den lichtelektrischen Effekt bestimmenden Größen beeinflußt werden. Daher sind die hier angewandten Methoden meist nur relativ brauchbar, indem die Ergebnisse einen allgemeinen Überblick [illegible] zusammen, dem der im allgemeinen gleichmäßige Verlauf der Kurven in Figur 1, 7 und 10 zum Ausdruck kommt. Es soll im folgenden der Versuch gemacht werden, diese Beziehungen [illegible] aufzufinden, ohne zunächst auf die Oberflächenbehandlung Bezug zu nehmen.

Es ergibt sich ein Parallelismus zwischen der Empfindlichkeit J_∞ und der Ermüdung T_∞ bei verschiedenen Versuchsreihen. Mit wachsender Empfindlichkeit wächst auch die langwellige Grenze nach dem Violett und mit abnehmender Empfindlichkeit nach dem Ultrarot. Ein deutliches Anwachsen [illegible] Reihe (Fig. 10).

$$\text{(I)} \qquad \frac{m v^2}{2} = e V_m = h(\nu - \nu_0) = h\nu - p$$

aus, wo e die Ladung des Elektrons, V_m die Bremsspannung für die schnellsten durch das Licht der Frequenz ν ausgelösten Elektronen und ν_0 die Grenzfrequenz ist. $p = h\nu_0$ mißt die Austrittsarbeit, d. h. die Mindestenergie, die zur gänzlichen Entfernung des Elektrons nötig ist. Nach dieser Gleichung müßte einer Veränderung der maximalen Geschwindigkeit V_m eine gleichsinnige der Größe G parallel gehen. Prüft man die Ergebnisse hierauf (Figg. 4, 7, und 10), so findet man diese Forderung bis auf eine Ausnahme (Fig 4, Zustand V—VI) deutlich erfüllt.

3. Im Anschluß an die Gleichung (I) hat Einstein eine weitere, von ihm vermutete Beziehung aufgestellt.

$$\text{(II)} \qquad K_{21} = \frac{1}{e}(p_1 - p_2) = \frac{h}{e}(\nu_{0,1} - \nu_{0,2}),$$

wo K_{21} die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei durch die Indizes 1 und 2 unterschiedenen Metallen sein soll.

a) Hiernach müßte eine Änderung der K. P. D. mit einer Verschiebung der langwelligen Grenze parallel gehen. Die Ergebnisse bestätigen dies bis auf einige Ausnahmen: Fig. 4, Zustand Vc—VI; Fig. 10, Zustand VI—VII und VIII—IX.

b) Die Beziehung

$$K_{21} = \frac{1}{e}(p_1 - p_2)$$

formuliert Schottky (12) in dem Satz: „Die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Metalle ist nahezu gleich der mit der Elementarladung multiplizierten negativen K. P. D." Je elektropositiver also die Metalle sind, desto leichter geben sie ihre Elektronen ab. An den Ergebnissen der drei Versuchsreihen sieht man, wie fast durchgängig, jedoch mit denselben Ausnahmen wie bei 3a, daß mit einer positiveren K.P.D. eine größere Emissionsfähigkeit J_s verbunden ist. Millikan (13) nimmt an, daß die Gleichung (II) nur dann bei einem Versuch ungültig sei, wenn durch vorübergehende Ladungen der Oberfläche eine scheinbare kontaktelektromotorische Kraft hervorgerufen wird. Die Differenz der linken und der rechten Seite der Gleichung (II) sei gleich dieser „akzidentellen" kontaktelektromotorischen Kraft.

Tabelle 6

Zustand	J_s Skt.	V_m Volt	$\bar{V}$ Volt	K.P.D. Volt	G %	$\frac{J_s - J_0}{J_s}$ %
I	35	0,8	0,35	0,1	2,5	6
II	85	0,7	0,26	0,0	2,5	0
III	90	1,3	0,77	0,6	6,3	25
IV	178	2,1	1,32	1,4	12,0	44
V	34	0,7	0,30	0,2	3,0	28
VI	210	1,9	1,20	1,4	14,6	57
VII	220	1,8	1,07	1,0	14,4	37
VIII	36	0,7	0,35	− 0,2	1	0
IX	36	0,7	0,39	0,1	1	8
X	121	1,2	0,75	0,7	3,5	32
XI	30	0,6	0,28	− 0,1	1	0

J_s ist auf eine Lampenleistung von 220 Watt und auf eine Belichtungszeit von 10 Sek. bezogen.

IV. Besprechung der Versuchsergebnisse

Aus den Versuchsergebnissen, wie sie in Figg. 4, 7 und 10 dargestellt sind, erkennt man deutlich, daß mit der Variation des „Gaszustandes" der Metalle alle den lichtelektrischen Vorgang bestimmenden Größen beeinflußt werden. Obgleich die hier angewandten Methoden meist nur relative Messungen gestatten, lassen die Ergebnisse einen allseitigen Parallelismus vermuten, den der im allgemeinen gleichsinnige Verlauf der Kurven in Figg. 4, 7 und 10 zum Ausdruck bringt.

Es soll im folgenden den Beziehungen zwischen den einzelnen Größen nachgegangen werden, ohne zunächst auf die Art der Folienbehandlung Bezug zu nehmen.

1. Es zeigt sich ein Parallelismus zwischen der lichtelektrischen Empfindlichkeit J_s und der Grenzwellenlänge bei allen drei Versuchsreihen. Mit wachsender Empfindlichkeit verschiebt sich die langwellige Grenze nach längeren Wellen und mit abnehmender Empfindlichkeit nach kürzeren Wellen. Eine einzige deutliche Ausnahme bildet Zustand II in der 3. Versuchsreihe (Fig. 10).

2. Den Zusammenhang zwischen der maximalen Voltgeschwindigkeit V_m und der Grenzwellenlänge λ_0 drückt die Einsteinsche Gleichung

$$\text{(I)} \qquad \frac{m v^2}{2} = e V_m = h(\nu - \nu_0) = h\nu - p$$

aus, wo e die Ladung des Elektrons, V_m die Bremsspannung für die schnellsten durch das Licht der Frequenz ν ausgelösten Elektronen und ν_0 die Grenzfrequenz ist. $p = h\nu_0$ mißt die Austrittsarbeit, d. h. die Mindestenergie, die zur gänzlichen Entfernung des Elektrons nötig ist. Nach dieser Gleichung müßte einer Veränderung der maximalen Geschwindigkeit V_m eine gleichsinnige der Größe G parallel gehen. Prüft man die Ergebnisse hierauf (Figg. 4, 7, und 10), so findet man diese Forderung bis auf eine Ausnahme (Fig 4, Zustand V—VI) deutlich erfüllt.

3. Im Anschluß an die Gleichung (I) hat Einstein eine weitere, von ihm vermutete Beziehung aufgestellt.

$$\text{(II)} \qquad K_{21} = \frac{1}{e}(p_1 - p_2) = \frac{h}{e}(\nu_{0,1} - \nu_{0,2}),$$

wo K_{21} die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei durch die Indizes 1 und 2 unterschiedenen Metallen sein soll.

a) Hiernach müßte eine Änderung der K. P. D. mit einer Verschiebung der langwelligen Grenze parallel gehen. Die Ergebnisse bestätigen dies bis auf einige Ausnahmen: Fig. 4, Zustand Vc—VI; Fig. 10, Zustand VI—VII und VIII—IX.

b) Die Beziehung

$$K_{21} = \frac{1}{e}(p_1 - p_2)$$

formuliert Schottky (12) in dem Satz: „Die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Metalle ist nahezu gleich der mit der Elementarladung multiplizierten negativen K. P. D." Je elektropositiver also die Metalle sind, desto leichter geben sie ihre Elektronen ab. An den Ergebnissen der drei Versuchsreihen sieht man, wie fast durchgängig, jedoch mit denselben Ausnahmen wie bei 3a, daß mit einer positiveren K.P.D. eine größere Emissionsfähigkeit J_s verbunden ist. Millikan (13) nimmt an, daß die Gleichung (II) nur dann bei einem Versuch ungültig sei, wenn durch vorübergehende Ladungen der Oberfläche eine scheinbare kontaktelektromotorische Kraft hervorgerufen wird. Die Differenz der linken und der rechten Seite der Gleichung (II) sei gleich dieser „akzidentellen" kontaktelektromotorischen Kraft.

4. Berücksichtigt man neben der von außen angelegten Anodenspannung $V_{\nu,1}$ noch die Kontaktpotentialdifferenz $K_{1,0}$ zwischen der belichteten Platte und der Anode sowie die eventuell von Oberflächenladungen herrührenden Felder P, so läßt sich die Gleichung (I) für zwei verschiedene, mit der gleichen Frequenz ν belichtete Metalle in der Form schreiben (14):

$$\text{(III)} \qquad \begin{cases} e V_{m,1} = e(V_{\nu,1} + K_{1,0} + P_1) = h\nu - p_1, \\ e V_{m,2} = e(V_{\nu,2} + K_{2,0} + P_2) = h\nu - p_2. \end{cases}$$

Ist nun $P_1 = P_2$ oder $P_1 = P_2 = 0$, so folgt aus (III), wenn Gleichung (II) erfüllt ist:

$$\text{(IV)} \qquad V_{\nu,1} = V_{\nu,2}, \text{ da } K_{1,0} - K_{2,0} = K_{1,2} = -K_{2,1}.$$

Die äußerlich anzulegende Gegenspannung müßte hiernach für eine bestimmte Frequenz und bei gleicher Anode unabhängig von der Änderung der belichteten Platte immer dieselbe bleiben, d. h. eine jeweilige Änderung der Austrittsgeschwindigkeit V_m wird durch die Änderung der K.P.D. gerade kompensiert. Die Versuchsergebnisse (Gegenspannungskurven in Figg. 2, 5 und 8) dürften nun an den Stellen, wo sie der Gleichung (II) nicht genügen, auch die Beziehung (IV) nicht verwirklichen. Dies ist tatsächlich der Fall. Auffällig ist bei der ersten Versuchsreihe (Fig. 2) die sprungartige Veränderung der maximalen Anodenspannung zwischen den Zuständen Vc und VI. (Auch an $\lambda = 280\,\mu\mu$ zu bemerken.) Ebenso sind die Fußpunkte der Gegenspannungskurven VII und VIII der dritten Versuchsreihe (Fig. 8) deutlich nach links verschoben (vgl. mit VI und IX). Es fragt sich nun, ob die drei Fälle, auf die sich schließlich die vorkommenden Unstimmigkeiten beschränken, einen gleichen äußeren Anlaß in der Art der Folienbehandlung haben. Man sieht, daß alle drei Zustände in den Bereich der größten lichtelektrischen Empfindlichkeit fallen (Figg. 4 und 10) und daß weiter die Folien hier am intensivsten geglüht wurden.

Die Geschwindigkeitsverteilungskurven

Damit die Geschwindigkeitsverteilungskurven (Figg. 3, 6 und 9) besser miteinander vergleichbar sind, um gegebenenfalls entsprechende Unregelmäßigkeiten festzustellen, wurden die Kurven je einer Versuchsreihe in größerem Maßstab

(Abszisse verdoppelt) in ein Schaubild vereinigt (Figg. 11, 12 und 13) und zwar so, daß die jeweilige maximale Geschwin-

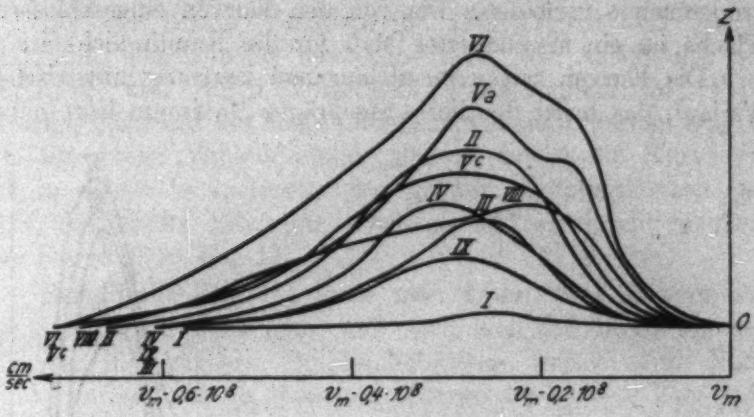
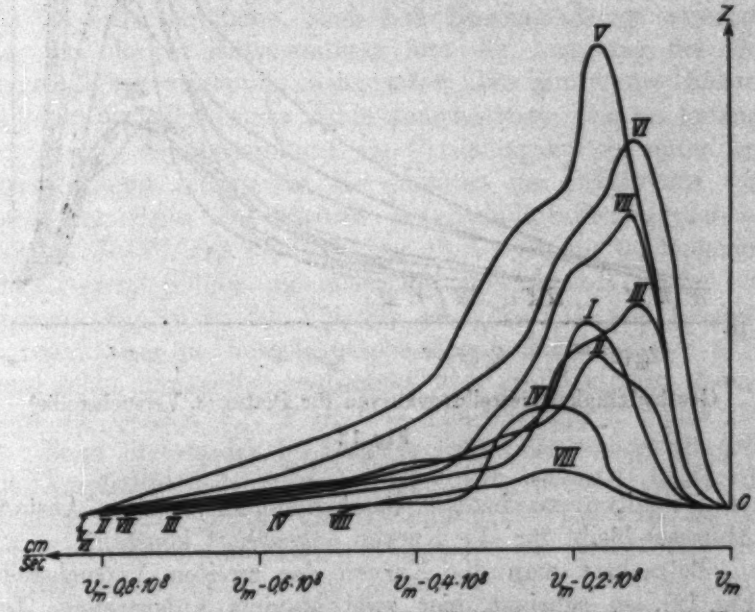


Fig. 11. 1. Versuchsreihe. Pd

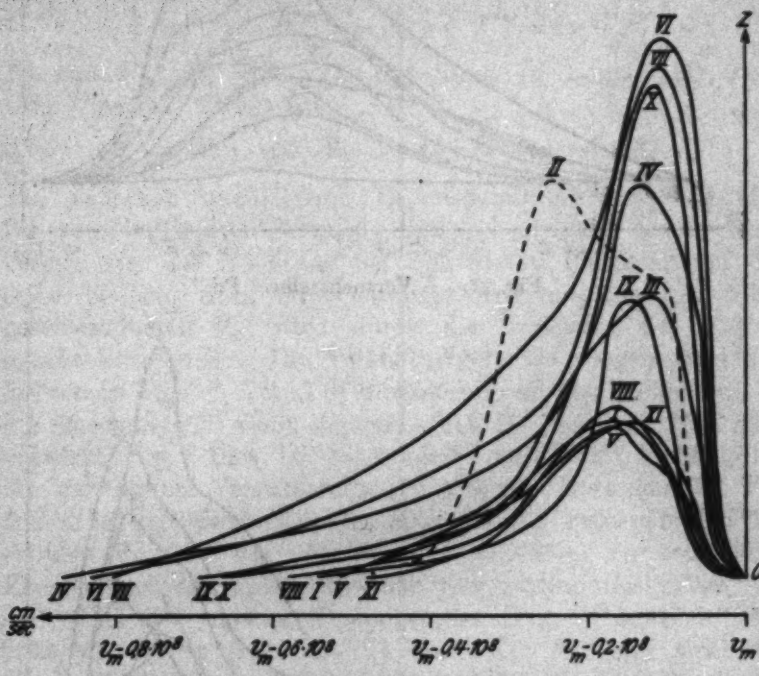


Geschwindigkeitsverteilungskurven für Palladium (2. Versuchsreihe)
Fig. 12

digkeit V_m als Bezugspunkt (Nullpunkt im Koordinatensystem) erscheint. Außerdem ist hier die Empfindlichkeit der Folie berücksichtigt, so daß die Ordinaten ein relatives

Maß für die wirkliche Anzahl ausgelöster Elektronen bedeuten. Man kann so von Zustand zu Zustand für eine bestimmte Geschwindigkeit das Anwachsen oder Abnehmen der Elektronenmenge verfolgen. Die von den Kurven eingeschlossene Fläche ist ein angenähertes Maß für die Empfindlichkeit.

Die Kurven zeigen im allgemeinen keinen symmetrischen Verlauf, das meist deutlich ausgeprägte Maximum liegt näher



Geschwindigkeitsverteilungskurven für Platin (3. Versuchsreihe)

Fig. 13

der jeweiligen maximalen Geschwindigkeit, dieser Abstand (Abszisse) bleibt für alle Kurven angenähert konstant.

Betrachtet man die Kurven der zweiten Versuchsreihe (Fig. 12), so scheinen hier zwei Maxima aufzutreten. Das eine Maximum M_1 (Kurve VIII und IV) tritt bei kleinen Empfindlichkeiten auf, und die zugehörige Abszisse ist bedeutend größer (d. h. die zugehörige Geschwindigkeit ist um einen größeren Betrag von der maximalen entfernt) als die des zweiten Maximums M_2, das bei der Kurve II schon an-

gedeutet, bei Kurve III hervortritt und schließlich mit größerer lichtelektrischer Empfindlichkeit noch schärfer ausgeprägt ist (Kurve VII, VI und V).

Bei der ersten Versuchsreihe (Fig. 11) ist das zweite Maximum anscheinend deswegen nicht zur Ausbildung gekommen, weil durch vorzeitiges Durchbrennen der Folie dieselbe nicht auf die Empfindlichkeit gebracht werden konnte wie die zweite Palladiumfolie. Jedoch deutet die Kurve VI, die in dieser Versuchsreihe zur größten Empfindlichkeit gehört, das zweite Maximum schon an und entspricht insofern der Kurve II in Fig. 12.

Bei Platin (Fig. 13) kann man kaum zwei Maxima erkennen, jedoch sieht man, daß auch hier das Maximum der Kurven für kleinere Empfindlichkeiten weiter vom Nullpunkt entfernt ist als jenes der Kurven für größere Empfindlichkeiten.

Es liegt nun nahe, auch dem Zusammenhange zwischen der Art der Folienbehandlung und der Änderung der Geschwindigkeitsverteilung nachzugehen. Der Einfluß des Glühens läßt sich im allgemeinen dahin kennzeichnen, daß bei anfänglich kurzer Glühbehandlung die Verteilungskurven unter Anwachsen und schärferem Hervortreten des Maximums sich nach der Seite der kleinen Geschwindigkeiten ausdehnen (Fig. 11, I—VI, Fig. 12, I—V, Fig. 13, I—VI) und bei längerem intensiverem Glühen die alte Lage und Gestalt wieder annehmen (Fig. 12, V, VI, VII, Fig. 13, VII—VIII und X—XI). Es geht also die lichtelektrische Empfindlichkeit, wie auch sonst schon hinlänglich beobachtet, über ein Maximum, ebenso auch die Größen V_m, $\bar{V}$, K.P.D. und G (Figg. 4, 7 und 10).

Beim Stehen der Pd-Folie in Luft oder Sauerstoff geht die Empfindlichkeit stark zurück, und parallel damit die anderen Größen (Fig. 7, III—IV und VII—VIII). In den zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungskurven äußert sich der Einfluß darin, daß dieselben flacher werden; das zweite Maximum verschwindet gänzlich, der Schwerpunkt der Kurven rückt von der maximalen Geschwindigkeit (Nullpunkt) merklich weg. Übereinstimmend hiermit ist die Veränderung bei Platin (Fig. 13, IV—V) durch Sauerstoff. Wird jedoch die Folie in Sauerstoff geglüht, so ist die Wirkung auf die Geschwindigkeitsverteilung eine andere, wie die Kurven VIII

bis IX (Fig. 13) für Platin zeigen. Das Maximum tritt auffallend schärfer hervor, während die Empfindlichkeit dieselbe bleibt (Fig. 10). Allerdings ist auch der Ausgangszustand VIII (stark entgast) ein anderer als bei Zustand IV.

Ein kurzes, nicht zu intensives Glühen der mit Sauerstoff behandelten Folie verursachte stets eine auffallende Erhöhung der Empfindlichkeit (Fig. 11, Vc—VI, Fig. 12, IV—V, Fig. 13, V—VI und IX—X).

Auch beim Stehen der Palladiumfolie in Wasserstoff (Fig. 11, VIII) nahm die lichtelektrische Empfindlichkeit ab, aber das Maximum ist nach größeren Geschwindigkeiten verschoben, welches in Kurve IX, nachdem die Folie in Sauerstoff gestanden hatte, wieder nach kleineren Geschwindigkeiten gerückt ist.

Neben diesen bei Gasbeladung beobachteten Ermüdungserscheinungen war fast immer eine Ermüdung der Folie im Vakuum zu bemerken, die wohl auf das Entstehen einer oberflächlichen Gasschicht zurückzuführen ist, die sich infolge Diffusion aus dem Innern der Folie und von den nicht geglühten Metallteilen her ausbildete. Grundsätzlich kann man

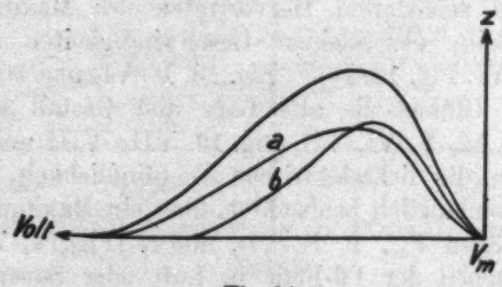


Fig. 14

den Einfluß der Ermüdung auf die Geschwindigkeitsverteilung auf zwei Faktoren zurückführen. Die von der Geschwindigkeitsverteilungskurve eingeschlossene Fläche ist ein Maß für den jeweiligen Sättigungstrom, eine Ermüdung bedeutet demnach eine Verkleinerung dieser Fläche. Das kann, wie Fig. 14 veranschaulicht (maximale Geschwindigkeit als Bezugspunkt), entweder durch Verringerung der Elektronenanzahl z für jede Geschwindigkeit (Kurve a) bei gleichbleibender

Höchstgeschwindigkeit oder durch Verringerung der Geschwindigkeiten V_m (Kurve b) verursacht werden.

Der Einfluß der „Ermüdung" auf die Gegenspannungskurven ist bei Palladium auf Fig. 2 an den Kurven Va—Vc zu sehen. Eine merkliche Änderung der K. P. D. und der Höchstgeschwindigkeit ist hier nicht zu beobachten (Fig. 4). Die Veränderung der Geschwindigkeitsverteilungskurve (Fig. 11, Va—Vc) entspricht dem Schema a in Fig. 14. Die relative Abnahme der Elektronenzahl z ist nicht für jede Geschwindigkeit die gleiche. Setzt man den Sättigungsstrom J_s für Va

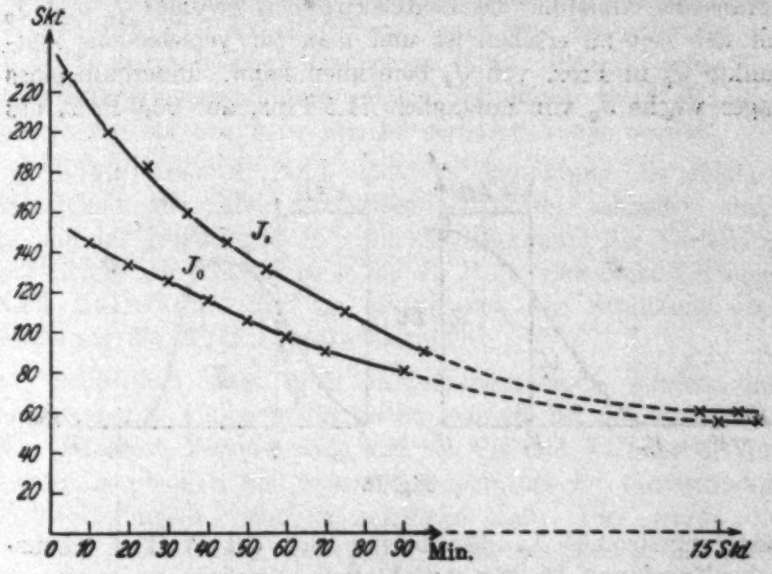


Fig. 15

wie Vc gleich 100, so ergibt sich für den lichtelektrischen Strom J_0 bei geerdeter Anode (0 Volt-Ordinate) 87 Proz. vom J_s bei Va und 82 Proz. vom J_s bei Vc. J_s ist auf 76,5 Proz. des anfänglichen Wertes, J_0 auf 67 Proz. heruntergegangen.

Kurz nach dem Glühen trat zuweilen eine sehr stark bemerkbare Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit auf, und zwar besonders dann, wenn die Folie noch nicht weit entgast war. Es soll dahingestellt bleiben, ob man es hier mit einer „Ermüdungserscheinung" der oben erwähnten Art zu tun hat oder ab auch hier positive Gasionen (7) (15), die durch das Glühen ausgeschleudert werden, mit im Spiel sind. Eine

Kurve für die hier auftretende zeitliche Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit hat meist einen steilen Abfall, und es ist nicht möglich, vergleichbare Gegenspannungskurven aufzunehmen. Wie nachstehend gezeigt werden soll, genügt es aber, schon aus zwei Werten der Gegenspannungskurve einen Schluß auf die Geschwindigkeitsverteilung zu ziehen. Es wurde kurz nach dem Glühen einer Palladiumfolie abwechselnd der lichtelektrische Strom J_s bei der Anodenspannung $+2$ Volt und J_0 bei der Anodenspannung 0 Volt gemessen. Fig. 15 zeigt die so erhaltenen Ermüdungskurven, woraus die Abnahme des lichtelektrischen Stromes J_s und J_0 mit der Zeit zu ersehen ist und man für verschiedene Zeitpunkte J_0 in Proz. von J_s berechnen kann. Innerhalb eines Tages wuchs J_0 von anfänglich 71,5 Proz. auf 90,0 Proz. des

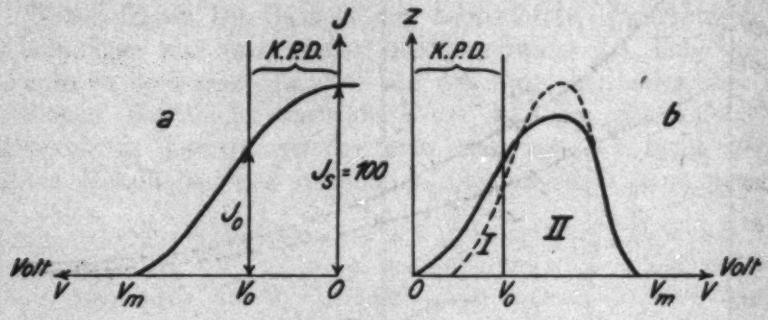


Fig. 16

Sättigungsstromes J_s. Gleichzeitig ging der Wert G (Grenzwellenlänge) von 15 Proz. auf 11 Proz. herab.

Es besteht zwischen Gegenspannungskurve und Geschwindigkeitsverteilungskurve die in Fig. 16 veranschaulichte, ohne weiteres verständliche Beziehung:

$$\text{Fläche I} + \text{II} = \int_0^{V_m} V\,dz = \int z\,dV = \int \frac{dJ}{dV} \cdot dV = \int_0^{J_s} dJ = J_s = 100,$$

$$\text{Fläche II} \quad = \int_0^{J_0} dJ = J_0,$$

$$\text{Fläche I} \quad = J_s - J_0.$$

Fläche II stellt den Anteil der schnellen Elektronen dar, deren Voltgeschwindigkeit größer als V_0 ist und der durch

J_0 gemessen werden kann. Das Anwachsen von J_0 von 71,5 Proz. auf 90,0 Proz. bedeutet demnach eine relative Verminderung der langsamen Elektronen. Der wahrscheinliche Einfluß auf die Verteilungskurve ist in Fig. 16b (punktierte Linie) veranschaulicht. Da J_0 wächst, muß die Fläche II größer werden und die Fläche I um das gleiche Stück kleiner. Außerdem ist hier angenommen, daß auch die K.P.D. geringer wird. Dazu führte folgende Überlegung: Der in Figg. 4, 7 u. 10 mit aufgenommene Wert $\frac{J_s - J_0}{J_s}$ geht ausnahmslos mit der K.P.D. Aus den Ermüdungskurven ergibt sich eine Veränderung dieses Wertes von 28,5 auf 10,0 Proz., was eine Verringerung der K.P.D. wahrscheinlich erscheinen läßt. Die Änderung der Geschwindigkeitsverteilung infolge Ermüdung kann also hier durch das Schema b in Fig. 14 veranschaulicht werden.

Klemperer (8) fand, daß bei Ermüdung die relative Häufigkeit der kleinen Geschwindigkeiten schneller sinkt als die der großen und daß sich das Maximum der Verteilung auf Grund der Veränderung der K. P. D. verschiebt. Ebenso fand Hallwachs, daß im allgemeinen der Ermüdung eine Änderung der K. P. D. parallel geht.

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß entsprechende Unregelmäßigkeiten, wie sie bei den Zuständen Vc—VI der 1. Versuchsreihe und bei VII und VIII der 3. Versuchsreihe oben (S. 980) erörtert wurden, bei den Geschwindigkeitsverteilungen nicht zu erkennen sind. Dies würde die Ansicht bekräftigen, daß diese Unstimmigkeiten lediglich, wie oben ausgeführt, eine Änderung der K. P. D. bedeuten, die bei der Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung nicht in Frage kommt.

Weiter blieb noch die Erscheinung unerklärt, daß der Parallelismus bei Zustand II (Fig. 10) durch den zu großen Wert für J_s stark gestört wird. Man könnte einen groben Fehler bei der Bestimmung dieser Größe J_s vermuten, wenn nicht auch die zugehörige Geschwindigkeitsverteilungskurve ganz und gar aus dem Rahmen der anderen herausfiele (Fig. 18, II). Während das den anderen Kurven gemeinsame Maximum hier nur angedeutet ist, tritt noch ein zweites bei kleineren Geschwindigkeiten schärfer hervor, wofür keine Erklärung gegeben werden kann.

Zusammenfassung

Mittels Entgasung und Gasbeladung wird die lichtelektrische Empfindlichkeit von Palladium- und Platinfolien in weiten Grenzen variiert und für jeden Zustand die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen aufgenommen.

Es zeigte sich hierbei in qualitativer Hinsicht ein im allgemeinen allseitiger Parallelismus zwischen der Änderung der lichtelektrischen Emissionsfähigkeit, der maximalen Erstenergie, der mittleren Voltgeschwindigkeit, der Kontaktpotentialdifferenz und der langwelligen Grenze. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Einsteinschen Gleichung.

Die Geschwindigkeit der an Zahl maximal austretenden Elektronen ist bei jeder Versuchsreihe um angenähert den gleichen Betrag von der maximalen Geschwindigkeit entfernt.

Bei Palladium sind bei den Geschwindigkeitsverteilungskurven 2 Maxima zu unterscheiden, von denen das eine nur bei geringer Empfindlichkeit vorherrscht und das andere mit Steigerung der Empfindlichkeit immer deutlicher hervortritt. Bei Platin hingegen zeigt sich bei gesteigerter Empfindlichkeit nur eine geringe Verschiebung des Maximums nach der Seite der maximalen Geschwindigkeit.

Es wird eine Methode angegeben, welche gestattet, auf einfache Weise den Einfluß zeitlicher (schnellerer) Veränderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit auf die Geschwindigkeitsverteilung festzustellen.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. Dr. H. Dember auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stetige fördernde Interesse, das er mir in ihrem Verlaufe zuteil werden ließ.

Dresden, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, am 20. Mai 1927.

Literaturverzeichnis

1) W. Hallwachs, Zusammenfassender Bericht über die lichtelektrischen Erscheinungen. Handbuch der Radiologie Bd. 3, Akademische Verlagsgesellschaft 1916. — G. Wiedmann, „Über die Entwicklung der normalen und selektiven Lichtelektrizität seit 1914". Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik 19. S. 112. 1922. — R. Fleischer und H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 133. 1926. — R. Fleischer, Ann. d. Phys. 82. S. 75, 243. 1927.

2) R. Pohl und P. Pringsheim, „Über die langwellige Grenze, des normalen Photoeffekts". Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 673—644. 1913. — R. Suhrmann, „Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gashehalt". Ann. d. Phys. 67. S. 43. 1922; „Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen". Ztschr. f. Phys. 33. S. 63. 1925. — F. G. Tucker, „Effect of heat treatment on the photoelectric emission from platinum". Phys. Rev. 22. S. 578. 1921.

3) A. Predwoditelew und A. Witt, „Zur Frage der lichtelektrischen Ermüdung". Ztschr. f. Phys. 35. S. 783. 1926.

4) R. Vieweg, „Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen". Ann. d. Phys. 74. S. 146—170. 1924. — Ph. H. Dowling, „The contact electromotive force between the solid and liquid phases of the same metal and between outgassed surfaces of the dissimulare metals". Phys. Rev. 25. S. 812. 1925.

5) O. Rietschel, „Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck". Ann. d. Phys. 80. S. 71. 1926.

6) A. Sieverts, Ztschr. f. Elektrochem. 16. S. 707. 1910; Ztschr. f. phys. Chem. 60. S. 129. 1907; Ztschr. f. anorg. Chem. 92. S. 329. 1915. — F. Durau, „Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern". Ztschr. f. Phys. 87. S. 419. 1926.

7) E. Woodruff, „The variation in the photoelectric emission from platinum". Phys. Rev. 26. S. 655—670. 1925.

8) O. Klemperer, „Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung". Ztschr. f. Phys. 16. S. 298. 1923.

9) F. Stumpf, „Die Beeinflussung des lichtelektrischen Effektes durch Wasserstoffbeladung bei Palladium". Verh. d. D. Phys. Ges. 16. S. 989. 1914.

10) Joh. Kluge, „Einfluß des Gasgehaltes auf die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen bei Platin, Aluminium und Palladium". Diss. Dresden 1926; Ann. d. Phys. 82. S. 432. 1927.

11) O. W. Richardson und K. T. Compton, „The photoelectric effect". Phil. Mag. 54. S. 575. 1912.

12) W. Schottky, Thermische „Elektronenemission". Jahrb. d. Radioaktivität 42. S. 171. 1915.

13) R. A. Millikan, „A means of distinguishing between intrinsit and spurious contact electromotive forces". Phys. Rev. (2) 17. S. 399. 1921; „The distinction between intrinsic and spurious contact e. m. f. s. and the question of the absorption by metals in quanta". Phys. Rev. (2) 18. S. 236—244. 1921.

14) R. Pohl und P. Pringsheim, „Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz". Erg. d. exakt. Naturw. 1. S. 335. 1922.

15) K. Herrmann, „Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenemission und die elektrische Leitfähigkeit des Platins". Ann. d. Phys. 77. S. 503. 1925. — W. Hüttemann, „Über die Emission von Elektronen und positiven Ionen an glühenden Drähten". Ann. d. Phys. 52. S. 816. 1917.

(Eingegangen 28. Mai 1927)

2. *Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes im Diamanten;* *von Herbert Lenz*

Einer Einladung von Hrn. Prof. Pohl folgend, zog ich in den Osterferien nach Göttingen, um eine Lücke in meinen Arbeiten über den lichtelektrischen Strom im Diamanten auszufüllen. Ich verweise auf meine Arbeiten[1]), gebe aber zum direkten Verständnis den Stand der Untersuchungen kurz an.

Im Innern von isolierenden Kristallen wie Zinkblende und Diamant können sowohl durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Spektralbereiche wie durch Beschießung mit Kathodenstrahlen in Richtung des elektrischen Feldes Elektronenströme erzeugt werden.

Das Auftreten des Halleffektes beweist, daß beide Elektronenströme sind.

Zwei Tatsachen konnten lange Zeit nicht miteinander in Zusammenhang gebracht werden:

Der stationäre, durch Lichtbestrahlung hervorgerufene Elektronenstrom war stark temperaturabhängig. Beim Diamanten sank er von 380° absolut linear ab, bis er bei ungefähr 125° absolut den sechsten Teil seines Wertes bei Zimmertemperatur, den neunten Teil seines Wertes bei 380° erreicht hatte. Von 125° bis 20° absolut blieb er annähernd temperaturunabhängig. Bei Zinkblende verschwand der Strom völlig. Der Einfachheit halber sei die alte Figur hier nochmals hergesetzt. (Vgl. Fig. 1).

Der durch Beschießung mit Kathodenstrahlen an Zinkblende erhaltene Strom war jedoch über den weiten Bereich von 20° bis 293° absolut temperaturunabhängig.

---

1) H. Lenz, Phys. Ztschr. S. 435) 1924; S. 365. 642. 1925; Ann. d. Phys. 77. S. 449. 1925; 82. S. 775. 1927; Gudden und Pohl, Phys. Ztschr. S. 481. 1925.

Dieses Ergebnis erschien merkwürdig, weil doch angenommen werden konnte, daß es sich um zwei Elektronenströme mit gleichem Mechanismus handelt, um so mehr, als beide auch noch den gleichen Halleffekt zeigten.

Es wurde nun vor allem der lichtelektrische Strom am Diamanten untersucht. Die Messung des Halleffekts bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigte, daß derselbe temperatur-

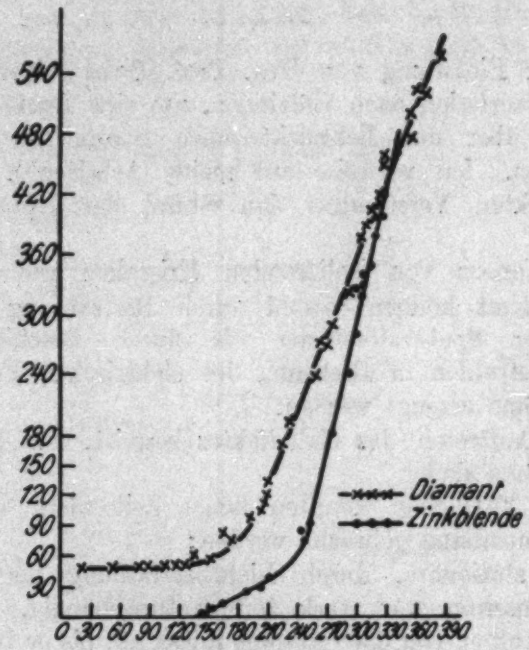


Fig. 1

unabhängig ist, daß also die freie Weglänge, bzw. die Geschwindigkeit der Elektronen als konstant angenommen werden darf.

Nun hätte aber die Anzahl der lichtelektrisch frei gemachten Elektronen temperaturabhängig sein können. Gudden und Pohl hatten am Steinsalz gefunden, daß beim Übergang von der Zimmertemperatur zur Temperatur der flüssigen Luft die Kurve der spektralen Erregung ein wenig nach kürzeren Wellen verschoben wird. Ein ähnlicher Effekt durfte auch beim Diamanten angenommen werden. Aber nur, wenn die Verschiebung sehr viel größer wäre als beim

Steinsalz, wenn also der wirksame Spektralbereich weit nach dem kurzwelligen rückt, wo in dem Quarzquecksilberlicht keine Linien mehr sind, könnte sie zur Erklärung des starken Stromabfalls herangezogen werden. Trotzdem wir das von vornherein als unmöglich angesehen hatten, sollte die Verschiebung der spektralen Stromverteilungskurve bestimmt werden.

Versuchsanordnung

Der optische Teil bestand aus einer der ausgezeichneten doppelten Zerlegungen des Pohlschen Institutes. Licht-

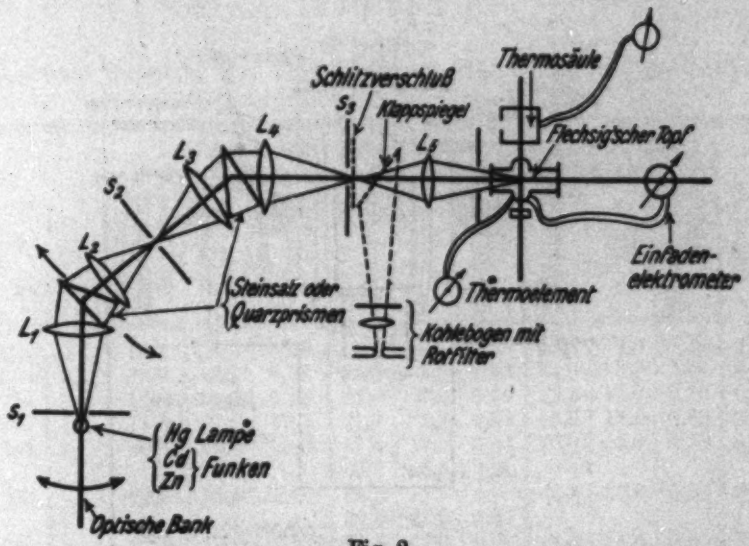


Fig. 2

quelle, Linsen, Spalte und Prismen saßen auf drei drehbar miteinander verbundenen Zeissschienen. Der Endspalt stand fest, er wurde stets scharf auf eine Thermosäule zur Energiemessung oder auf einen Diamanten abgebildet. Thermosäule und Diamanthalter waren zwischen Anschlägen auf einer kleinen Zeissschiene, die senkrecht auf der großen saß, verschiebbar. Durch Schwenken der beiden letzten Arme und Verschiebung der mittleren Linsen konnte die jeweils gewünschte Linie scharf in den Endspalt gebracht werden. Von 405 $\mu\mu$ bis 240 $\mu\mu$ wurden Steinsalzprismen, von 240 $\mu\mu$ ab Quarzprismen benutzt. Das letztere war nötig, weil die Dispersion des Steinsalzes im Ultraviolett zu groß wird, so

daß die Linien zu breit werden. Als Lichtquelle wurden benutzt: Die Hg-Lampe von 405 $\mu\mu$ bis 240 $\mu\mu$ mit 15 Linien, der Cadmiumfunken mit den Linien 275, 257, 232, 226, 219 und 214, der Zinkfunken mit den Linien 210, 206 und 203. Die beiden Funken wurden mit Resonanzinduktor betrieben. Die starken Hg-Linien wurden der bequemeren lichtelektrischen Strommessung wegen mit Siebblenden geschwächt und zwar 405, 365, 313 auf ungefähr $^1/_8$, 334, 265, 254 auf $^1/_4$, 302 auf $^1/_3$ und 296 und 280 auf $^1/_2$. Die Zeisssche Thermosäule war

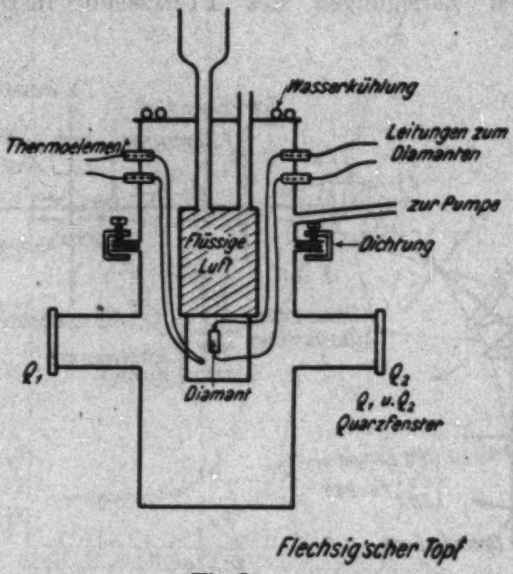


Fig. 3

luftdicht eingekapselt und saß noch in einem Wasserkasten. Ihre Zuleitungen und das Galvanometer waren in geerdeten Metallschutz eingeschlossen.

Der elektrische Teil der Anordnung bestand aus einem Topf, ähnlich dem, wie ihn Hr. Dr. Flechsig erstmalig angewandt und beschrieben hat.[1]) Dieser Topf ist eine Art Dewargefäß aus Metall, nur mit dem Unterschied, daß die abzukühlenden Dinge nicht in das Innere des Innenmantels, wo die flüssige Luft ist, sondern in dem Zwischen-

1) Flechsig, Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden. Ztschr. f. Phys. 36. S. 607. 1926.

raum zwischen beiden Mänteln, im Vakuum, auf einer Kupferplatte sitzen, die direkt an dem inneren Mantel angelötet ist, und die durch Leitung von demselben her in kurzer Zeit abgekühlt wird, wie ein Thermoelement anzeigt. Der Innenmantel war oben sehr verengt und hing zur Vermeidung von Kälteverlusten an einem Neusilberrohr, durch das zugleich die flüssige Luft eingeblasen wurde. Der Außenmantel wurde mit einer Kupferschlange, durch die Wasser floß, warm gehalten. Er konnte, um zu Montagezwecken in das Innere des Topfes zu gelangen, in seiner oberen Hälfte abgenommen

Tabelle 1

Diamant I

Spektrale Verteilung des lichtelektrischen Primärstromes (Einsatzstrom), 80 Volt an 2 mm. Zimmertemperatur.

λ		1. Meßreihe			2. Meßreihe			3. Meßreihe			Mittel aus 1, 2 und 3
		Lichtenergie Thermosäule in Skt.	lichtelektr. Strom Skt.	Strom pro Einheit auffall. Energie	Lichtenergie Thermosäule	Strom Skt.	Strom/Energie	Lichtenergie	Strom Skt.	Strom/Energie	
405	Hg	13,3	5,0	0,38	9,0	3,5	0,39	10,8	5,0	0,46	0,41
365		33,0	12,5	0,38	35,5	13,5	0,38	33,0	16,0	0,48	0,41
334		16,0	9,3	0,58	11,0	6,0	0,55	17,3	12,0	0,70	0,61
313		11,3	7,5	0,67	11,3	7,2	0,64	15,5	10,5	0,68	0,66
302		36,8	18,0	0,49	41,8	17,5	0,42	75,0	44,0	0,59	0,50
					56,3	23,5	0,42				
296		22,8	13,5	0,60	28,5	14,0	0,49	51,1	27,0	0,52	0,55
					42,0	22,0	0,52				
289		21,0	12,0	0,57	20,5	12,0	0,58	34,0	19,5	0,57	0,57
280		11,0	7,5	0,68	16,0	10,0	0,63	27,5	17,0	0,62	0,64
275		9,0	6,2	0,69	10,5	7,8	0,74	17,0	13,5	0,80	0,74
270		12,5	8,5	0,68	17,0	11,0	0,65	22,0	16,5	0,75	0,69
265		15,5	9,2	0,59	19,8	12,5	0,63	26,3	20,5	0,77	0,66
254		10,5	9,5	0,90	16,0	12,0	0,75	18,25	17,5	0,96	0,87
248		16,0	9,5	0,59	18,0	11,0	0,61	25,5	25,0	0,98	0,73
244		—	—	—	7,0	8,0	0,88	13,3	14,5	1,09	0,95
					6,0	6,8	0,88				
240		—	—	—	2,5	6,0	2,4	5,0	7,0	1,4	1,9
275		—	—	—	21,5	15,0	0,69	15,0	14,0	1,08	0,89
257		—	—	—	12,5	9,0	0,72	12,0	14,0	0,86	0,79
232	Cd	—	—	—	29,0	60,0	2,1	39,0	21,5	1,55	1,82
226		—	—	—	23,0	30,0	1,3	31,5	26,0	1,2	1,25
219		—	—	—	14,0	10,5	0,75	10,5	12,0	0,87	0,81
214		—	—	—	15,5	7,5	0,48	8,4	8,0	1,05	0,76
210		—	—	—	18,0	3,6	0,2	5,4	6,5	0,83	0,51
206	Zn	—	—	unsicher	3,0	0,5	0,17	4,0	0,2	0,05	0,11
203		—	—		1,0	0,2	0,2	1,0	0,2	0,2	0,2

Tabelle 2

Diamant I

Spektrale Verteilung des lichtelektrischen Primärstromes. (Einsatzstrom). 80 Volt an 2 mm. Temperatur der flüssigen Luft.

λ		1. Meßreihe			2. Meßreihe			3. Meßreihe			Mittel aus 1, 2, und 3
		Lichtenergie Thermosäule	lichtelektr. Strom Skt.	Strom pro Einheit der Energie	Thermosäule	Strom Skt.	Strom/Energie	Thermosäule	Strom Skt.	Strom/Energie	
405	Hg	11,75	5,0	0,43	5,8	2,0	0,35	10,0	2,5	0,25	0,34
365		26,0	9,0	0,35	22,3	5,5	0,25	25,4	6,0	0,25	0,28
334		35,5	9,0	0,25	11,8	6,3	0,54	10,0	3,5	0,35	0,38
313		13,5	9,0	0,67	9,5	6,0	0,63	7,8	4,0	0,52	0,61
302		34,4	22,0	0,64	29,3	17,5	0,60	44,0	19,0	0,43	0,56
296		23,5	15,0	0,64	21,8	9,0	0,41	30,0	11,0	0,37	0,47
289		15,8	11,0	0,70	16,8	8,5	0,50	23,5	10,5	0,46	0,55
280		15,8	10,0	0,64	14,0	8,0	0,57	17,5	10,0	0,57	0,59
275		9,5	7,0	0,74	9,5	5,0	0,53	11,0	6,0	0,55	0,60
270		14,5	11,5	0,80	13,5	7,5	0,55	15,5	11,0	0,71	0,70
265		14,3	12,0	0,84	14,3	8,5	0,60	17,25	10,5	0,61	0,68
254		11,8	9,7	0,82	10,5	6,0	0,57	11,0	7,0	0,63	0,67
248		20,3	21,0	1,04	19,0	14,0	0,74	22,5	12,5	0,55	0,78
244		8,0	10,0	1,25	7,5	8,5	1,13	8,8	6,5	0,75	1,04
240		2,3	4,0	1,78	3,5	4,0	1,23	3,3	3,0	0,92	1,31
275	Cd	10,0	4,5	0,45	11,5	5,0	0,44	—	—	—	0,45
257		5,0	3,8	0,76	6,5	4,0	0,62	—	—	—	0,69
232		15,0	24,0	1,6	17,0	42,0	2,45	—	—	—	2,03
226		13,0	10,0	0,77	14,0	10,2	0,73	—	—	—	0,75
219		6,0	4,5	0,85	5,0	3,6	0,72	—	—	—	0,78
214		5,0	3,0	0,60	5,0	3,2	0,64	—	—	—	0,62
210	Zn	2,0	1,3	0,65	2,0	1,3	0,65	unsicher			0,65
206		1,5	1,0	0,7	1,0	1,0	1,00				0,85
203		1,0	0,5	0,5	1,0	0,3	0,3				0,4

werden. Die Vakuumdichtung geschah mittels eines Weckringes. Evakuiert wurde mit Gäde- und Vorpumpe. Zwei Rohrstutzen mit aufgekitteten Quarzfenstern erlaubten es, die Kristalle zu bestrahlen. Die Zuleitungen führten mittels eingekitteter Bernsteinstücke durch den äußeren Mantel in das Vakuum zum Diamanten, der zur besseren Wärmeleitung zwischen Steinsalzelektroden saß. Der Strom wurde mit einem Einfadenelektrometer von $^1/_{20}$ Volt/Skt. Empfindlichkeit gemessen, dem nach Bedarf ein Kondensator zugeschaltet wurde.

Die Messung sowohl bei Zimmertemperatur als bei der Temperatur der flüssigen Luft geschah folgendermaßen:

Der Diamant wurde eine Minute lang mit rotem Licht zur Ausleuchtung bestrahlt, die gewünschte Linie eingestellt, die Ruhelage der Thermosäule abgelesen, nach 50 Sekunden der Ausschlag, nach weiteren 50 Sekunden abermals die Ruhelage. Dann kam der Topf mit dem Diamanten vor die Linie und der lichtelektrische Einsatzstrom der ersten 10 Sekunden wurde gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 und in Fig. 4 verzeichnet.

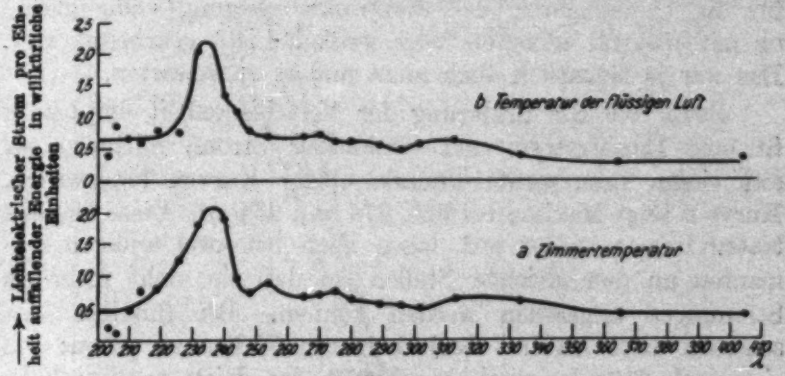


Fig. 4

Diamant I. Einsatzstrom. 80 Volt an 2 mm

Je drei Meßreihen für Zimmertemperatur und für flüssige Lufttemperatur sind angegeben, und zwar die Energie der Linie als Ausschläge des Galvanometers der Thermosäule sowohl, wie der Strom in Skalenteilen. Der Strom auf eine willkürliche Einheit der Energie bezogen, befindet sich jeweils in der dritten Reihe, das Mittel aus den drei Meßreihen in der letzten. Diese Werte sind als Funktionen der Wellenlänge in der Kurve dargestellt.

Das Ergebnis war überraschend. Die Kurve bei der Temperatur der flüssigen Luft liegt wenig tiefer als bei Zimmertemperatur. Das Maximum scheint ein wenig schmaler zu werden und einige $\mu\mu$ nach kürzeren Wellen zu gehen. Die letzten drei Linien, die Zinklinien, waren schwer zu messen. Ähnliche Kurven ergaben zwei andere Diamanten. Nur daß die Ausbeute nach dem Hauptmaximum nicht zu-, sondern

abnahm, bzw. in gleicher Höhe blieb, was auf die größere Verunreinigung dieser Diamanten zurückgeführt werden kann, wie weiter unten gezeigt wird.

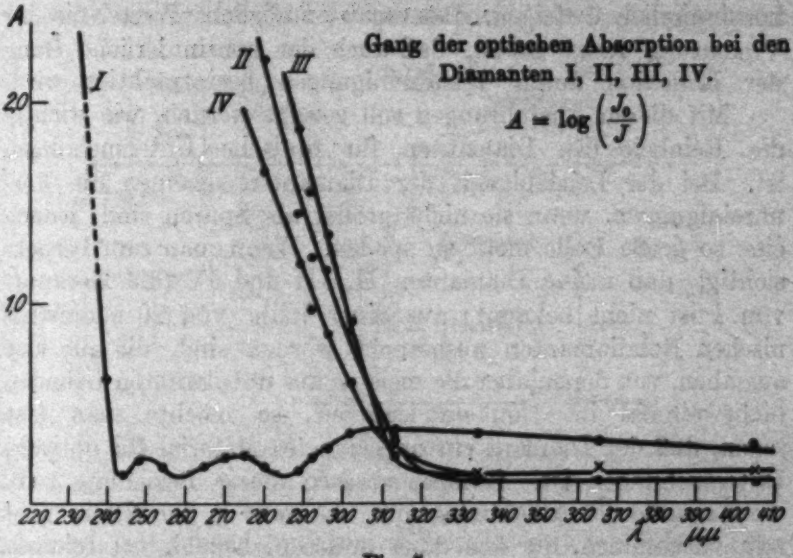
Es stehen sich also die folgenden Tatsachen gegenüber: Starke Temperaturabhängigkeit des stationären Stromes und nahezu Temperaturunabhängigkeit des Einsatzstromes. Damit ist vorerst erwiesen, daß eine Verschiebung des spektralen Empfindlichkeitsbereiches für die Abnahme des stationären Stromes mit fallender Temperatur gar nicht verantwortlich gemacht werden kann. Es liegt überhaupt kein optisches, sondern ein elektrisches Problem vor. Es ist daher für die Untersuchung der Elektronenbewegung völlig gleich, ob mit spektral zerlegtem oder weißem Licht gearbeitet wird. Das war ja eigentlich auch nicht anders zu erwarten.

Bevor wir die Erklärung der Verschiedenheit der beiden Ströme, Einsatzstrom und stationärer Strom, mitteilen, sei auf einige interessante Punkte obiger Kurven hingewiesen. Kurve *a* zeigt Maxima bei 320, 275 und 254 $\mu\mu$. Diese Maxima traten immer wieder auf, lagen auch bei zwei anderen Diamanten an den gleichen Stellen, so daß sie nicht mehr als Streuungen angesehen werden können. Bei flüssiger Luft scheinen diese Maxima nach kürzeren Wellen zu gehen: Das eine nach 310, das zweite nach 270, das dritte tritt noch als Verdickung bei 244 auf. Das Hauptmaximum liegt langwelliger (bei ungefähr 287) als das von Gudden und Pohl an ihrem Diamanten gefundene (ungefähr 225) und ist auch kleiner. Eine Stütze für diese Befunde war der *Gang* der optischen Absorption bei Zimmertemperatur, der mit der Photozelle als log (I_0/I) aus dem direkten und dem geschwächten Licht bestimmt wurde.

Diamant I, den ich früher oft benutzte, zeigt außer einem langwelligen Maximum eins bei 275 und eins bei 252. Die Hauptabsorption setzt schon bei 240 ein. (Die von Gudden und Pohl gefundene erst bei etwa 230.)

Die Diamanten II, III und IV, an denen man bei Vergleich mit dem Diamanten I schon mit bloßem Auge einen grauen Schimmer von Verunreinigungen entdecken kann, zeigen noch wesentlich mehr Beimengungen. Die Absorption ist bei 302 bereits so stark, daß die Maxima an dem Gang der Absorption nicht mehr erkenntlich sind. Wenn man von der

noch kürzer liegenden Eigenabsorption der Göttinger Diamanten nichts wüßte, man würde wohl die einsetzende Absorption der Diamanten II, III, IV bei 313 oder die des Diamanten I bei 240 als die Eigenabsorption des Diamanten ansehen. Die Herren Gudden und Pohl haben mit ihrem Brasilianer Diamanten einen guten Griff getan. Aber auch dieser scheint nicht ganz ideal zu sein. Gudden und auch Peter haben in dem Bereich zwischen 225 und 405 $\mu\mu$ mit 5 Linien gearbeitet. Ich habe die Leitfähigkeit dieses Diamanten in demselben Bereich nochmals mit 18 Linien ge-



Gang der optischen Absorption bei den Diamanten I, II, III, IV.

$$A = \log\left(\frac{J_0}{J}\right)$$

Fig. 5

messen. Wenn man das Ergebnis in großem Maßstab aufträgt, so sieht man selbst an diesem sehr reinem Diamanten an den gleichen Stellen angedeutete Abweichungen von der Geraden. Es sei dahingestellt, ob es nicht noch reinere Diamanten gibt, deren Eigenabsorption noch kurzwelliger liegt. Die an meinen 4 Diamanten gefundenen Maxima (sie weichen bis zu 40 Proz. von der Geraden ab) legten die Vermutung nahe, daß sich es hier um Lenardsche d-Maxima handelt. Mit einem Aluminiumfunken bestrahlt, phosphoreszierte Diamant IV recht kräftig, II und III schwach. Beim Ausheizen lieferten sie eine stattliche Lichtsumme. Merkwürdigerweise phosphoreszierte Diamant I gar nicht, obwohl bei ihm

die Maxima in der Leitfähigkeit und in der Absorption auftraten. Leider konnte wegen der beschränkten Zeit die Absorption und ihre Verschiebung mit der Temperatur nicht genau bestimmt werden. Es wäre die Reflexion eines jeden Diamanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur oder an deren Stelle der Brechungsindex zu bestimmen gewesen. Zur Berechnung der wirklichen Absorption habe ich versucht, die von Peter[1]) an dem Göttinger Diamanten Werte des Reflexionsvermögens zu benutzen, die zwischen 405 $\mu\mu$ und 226 $\mu\mu$ von 17,8 Proz. auf 21,8 Proz. kontinuierlich ansteigen. Das ergab unmögliche Werte, die der Vermutung recht gaben, daß auch der kontinuierliche Gang der Reflexion durch Verunreinigungen beeinträchtigt wird.

Mit diesen Ausführungen soll gezeigt werden, wie wichtig die Reinheit des Diamanten für optische Untersuchungen ist. Bei der Leitfähigkeit der Diamanten scheinen die Verunreinigungen, wenn sie nicht größer als Spuren sind, jedoch eine so große Rolle nicht zu spielen. Wenn man nun berücksichtigt, daß meine Diamanten II, III und IV (die Herkunft von I ist nicht bekannt) aus einer Reihe von 20 südafrikanischen Rohdiamanten ausgesucht worden sind, die alle klar aussahen, von denen aber die meisten aus unbekannten Gründen nicht einmal im Dunkeln isolieren, so möchte man fast sagen, daß der Diamant ein ungeeignetes Material für optische Untersuchungen ist. Schöner sind in dieser Beziehung z. B. die Kristalle der Alkalihalogenide, die zwar in der Natur nicht rein vorkommen, die man aber auflösen, beliebig oft reinigen und neu züchten kann.

Kehren wir nunmehr zur Untersuchung der Verschiedenheit des Einsatzstromes und des stationären Stromes zurück.

Ausgegangen wurde von folgender Überlegung: Beim stationären Strom entsteht durch Abwanderung der lichtelektrisch im Innern des Kristalls ausgelösten Elektronen eine positive Raumladung, da die Elektronen von der Kathode her nur zögernd nachgeliefert werden. Das zeigten die früheren Messungen über die Spannungsverhältnisse längs des Kristalls. Diese Raumladung, eine Art Polarisation, erzeugt eine Gegenspannung im Kristall, welche die angelegte Spannung vermindert. Die verbleibende Spannung erzeugt einen Strom,

1) Peter, Ztschr. f. Phys. 15. S. 358. 1923.

der kleiner ist, als er wäre, wenn die angelegte Spannung voll zur Geltung käme. Es mußte also untersucht werden, ob sich die Raumladung mit der Temperatur ändert. Man kann den Strom, der durch ein kleines Vergleichslicht hervorgerufen wird, als Maß der Spannung ansehen. Der Strom muß nur so klein sein, daß die Polarisation während der Zeit seines Fließens nicht allzu stark abnimmt. Es wurden aber nicht die Ströme direkt verglichen, die durch die Polarisationsspannung bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft entstehen, sondern bei jeder Temperatur wurde der Polarisationsstrom mit dem ausgeleuchteten

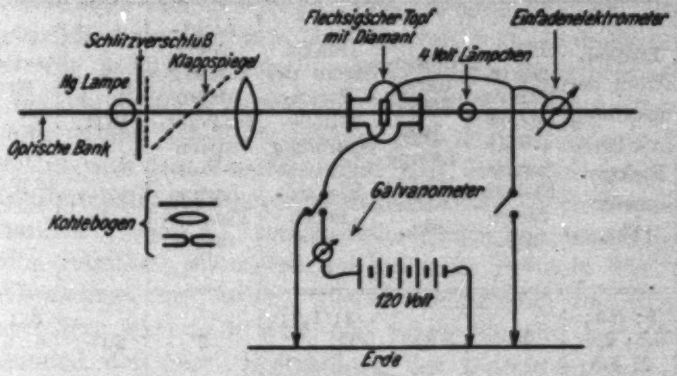


Fig. 6
Schaltungsskizze

Kristall entstehenden normalen Einsatzstrom verglichen. (Alles bei Bestrahlung mit demselben kleinen Vergleichslicht). Dann kann man direkt sagen: Bei Zimmertemperatur beträgt die Polarisation diesen, bei der Temperatur der flüssigen Luft jenen Bruchteil der angelegten Spannung.

Die benutzte Versuchsanordnung (Fig. 6) war folgende:

Der im Flechsigschen Topf befindliche Diamant konnte von der einen Seite mit dem konzentrierten unzerlegten Licht der Quarzlampe, oder mittels eines Klappspiegels mit dem rotgefilterten Licht eines Kohlebogens, von der anderen Seite mit einem kleinen 4-Volt-Lämpchen bestrahlt werden. Die eine Seite des Diamanten konnte mit einem Einfadenelektrometer, dem ein Kondensator parallel lag, die andere mit einem isoliert stehenden Galvanometer, hinter dem 120 Volt

Spannung lagen, verbunden werden. Beide Seiten konnten gleichzeitig oder einzeln geerdet werden.

Jede einzelne Messung wurde sowohl bei Zimmertemperatur, wie bei der Temperatur der flüssigen Luft so durchgeführt, wie in nachfolgender Tab. 8 angegeben ist.

Zuerst erfolgte eine 5 Minuten lange Bestrahlung des kurzgeschlossenen Kristalls mit rotem Licht, bis kein Strom

Tabelle 8

Temperaturabhängigkeit der räumlichen Polarisation im Diamanten.

Messung		I. Dunkelstrom der Spannung in je 10 sec Elektrometer Skt.	II. Lichtelektr. Einsatzstrom 4-Volt-Lampe Elektrometer Skt.	III. Stationärer Strom Hg-Lampe Galvanom. Skt.	IV. Dunkelstrom der Polarisationsspannung in je 10 sec Elektrometer Skt.	V. Lichtelektr. Einsatzstrom der Polarisation 4-Volt-Lampe Elektrometer Skt.	VI. V/II. in %	VII. Polarisationsstrom mit dem Kohlebogen in je 10 sec Elektrometer Skt.
Zimmertemperatur	1	9; 4,5; 3,5; 2,5; 2; 1,5	10	31	4; 1,5; 1	2	20%	32; 11; 8; 6; 4,5
	2	4; 2,5; 2; 2; 1,5; 1,3; 1,1	10	33	3; 1; 0,7	2	20%	34; 12; 8; 6;
	3	8; 4; —; 2,5; 2; 1,5	13	35	4; 2; 1,5; 1	2,5	19%	36; 12; 8; 6
Flüssige Lufttemperatur	1	0; 0; 0; 0; ...	9	6	1; 0,5; 0,3; 0,2	7,5	83%	100; 34; 19; 11
	2	0; ...	8	6	2; 1; 1; 0,8; 0,7	7,5	94%	100; 45; 45; 32
	3	0; ...	9	7	2; 1; 0,5	7	78%	110; 50; 45; 32

(Von den Zahlen in Reihe I, IV und VII bedeutet die erste den Strom in den ersten 10 sec, die zweite den in den zweiten 10 sec usw.

mehr fließt. Dann wird die Spannung angelegt. Der abklingende Dunkelstrom, der die beweglichen Ladungen wegführt, wird für je 10 Sekunden 60—70 Sekunden hindurch gemessen, bis er normal klein ist. (Reihe 1.) Der Einsatzstrom der ersten 10 Sekunden bei Bestrahlung mit dem 4-Volt-Lämpchen wird gemessen. (Reihe 2.) Das volle Licht der Quarzquecksilberlampe wird 2 Minuten auf den Kristall geworfen, der Strom nunmehr im Galvanometer gemessen, bis er stationär geworden ist. (Reihe 3.) Dann nimmt man erst das Licht, dann die Spannung weg, so daß der Kristall an beiden Seiten an Erde liegt, die Polarisation sitzt nun im Kristall und hält sich lange. Es tritt auch jetzt ein kleiner Dunkelrücklauf ein, der dem Dunkelstrom in Reihe 2 entspricht und der für je 10 Sekunden 30—60 Sekunden lang beobachtet wird, bis er klein geworden ist. (Reihe 4.) Nunmehr enterdet man wieder das Elektrometer, läßt das Licht des 4-Volt-Lämpchens auf den Kristall fallen und mißt den durch die Polarisationsspannung hervorgerufenen Einsatzstrom der ersten 10 Sekunden (Reihe 5.) Das Verhältnis zwischen diesem Strom und dem regulären Einsatzstrom steht in Reihe 6. Um nun eine Vorstellung zu haben, wieviel Elektrizität im Kristall aufgespeichert war, mißt man den Strom längere Zeit für je 10 Sekunden, der durch Bestrahlung des Diamanten mit dem Kohlebogenlicht entsteht. (Reihe 7.)

Aus dieser Tabelle ersehen wir an bereits bekannten Tatsachen:

1. Der bei Zimmertemperatur auf einen kleinen Wert zurückgehende Dunkelstrom ist bei flüssiger Luft nicht mehr vorhanden. (Reihe 1.)

2. Der Einsatzstrom ist bei flüssiger Lufttemperatur kaum geringer als bei Zimmertemperatur. (Reihe 2.)

3. Der stationäre Strom sinkt auf ungefähr $^1/_6$. (Reihe 3.)

4. Der Dunkelrücklaufstrom der Polarisationsspannung ist bei flüssiger Luft kleiner als bei Zimmertemperatur, ist aber vorhanden. (Reihe 4.)

5. *Als Haupresultat der Untersuchung folgt nunmehr:*

Die Polarisationsspannung beträgt bei Zimmertemperatur etwa 20 Proz., bei flüssiger Luft aber 85 Proz. der angelegten Spannung. (Reihe 6.) Also verhalten sich die effektiv wirksamen Spannungen wie 5,3:1. Damit scheint also die

Abnahme des lichtelektrischen Stromes, wie ich sie früher fand, erklärt zu sein.

Zu dem Mechanismus des Vorganges ist folgendes zu sagen: Die Elektronen werden bei beiden Temperaturen in annähernd gleicher Zahl ausgelöst und wandern bei beiden Temperaturen mit derselben Geschwindigkeit davon. Der Ersatz der weggegangenen von der Kathode her geschieht bei tiefer Temperatur langsamer.

Früher war das ganz andere Verhalten des durch Aufprall von Kathodenstrahlen in Feldrichtung entstehenden Elektronenstromes, der ja von 20 bis 293° absolut temperaturunabhängig ist, nicht verständlich. Nunmehr paßt auch dieser Effekt sehr schön in das Bild des ganzen. Wenn nämlich, wie bei dem durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Strom, die freien Elektronen, die den Strom ausmachen, erst von außen hineinkommen müssen, so ist ein Grund für eine Elektronenverarmung wie beim lichtelektrischen Effekt nicht gegeben. Also kann auch keine Polarisationsspannung entstehen, die den Strom herabsetzt.

Wie leicht zu ersehen ist, gelangt man auf diesem Wege wieder einmal zu der schon einmal aufgeworfenen Frage, ob die ganze Elektronenleitfähigkeit dieser Gruppe von Kristallen nicht eine Frage des Hineinbringens von freien Elektronen in den Kristall ist. Die Elektronen gehen durch den dunklen Kristall, wenn man sie von außen hineinschießt, sie wandern, wenn sie lichtelektrisch einmal ausgelöst sind, durch die dunklen Kristallteile, wobei es gleich ist, ob es die abwandernden oder die zum Ersatz nachrückenden sind. Es scheint geradeso, als wäre den letzteren bei tiefen Temperaturen der Durchbruch von der Kathode in den Kristall hinein etwas erschwert. Man darf nicht annehmen, daß es sich um Zufälligkeiten im Elektrodenmaterial handelt, sonst würden die Elektronen sicher nicht immer mit der gleichen Leichtigkeit abwandern können.

Zusammenfassung

Der bei spektral zerlegtem Licht gemessene Einsatzprimärstrom beim Diamanten erweist sich als nahezu temperaturunabhänigg. Der Grund der starken Abnahme des stationären Primärstromes mit der Temperatur ist nicht in

einer spektralen Verschiebung der optischen Absorption zu suchen, sondern in einer Polarisationsspannung, die bei Zimmertemperatur ungefähr 20 Proz., bei flüssiger Lufttemperatur ungefähr 85 Proz. der angelegten Spannung beträgt. Es ist für Untersuchung der Elektronenbewegung in Kristallen völlig gleich, ob sie mit spektral zerlegtem oder weißem Licht vorgenommen wird.

Ich danke Hrn. Professor Pohl für die in großzügigster Weise gewährte Gastfreundschaft.

Hrn. Dr. Flechsig bin ich für die Überlassung seiner gesamten Apparatur und für viele gute Ratschläge bei der Ausführung meiner Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

München im Mai 1927.

(Eingegangen 27. Mai 1927)

3. *Energieaustausch nach der Wellenmechanik;* von E. Schrödinger

Die vorliegende Note knüpft unmittelbar an eine in diesen Annalen erschienene Abhandlungsreihe an[1]), und zwar verwenden wir hier die „Wellenmechanik" in der dort fast ausschließlich bearbeiteten *viel*dimensionalen Form, welche sich mit der Heisenberg-Diracschen Quantenmechanik zur Deckung bringen läßt, nicht in jener *vier-* (oder nach O. Klein *fünf-*)dimensionalen[2]), welche der ursprünglichen De Broglieschen Konzeption entspricht und möglicherweise das Wesen der Sache besser trifft, aber vorläufig nur Programm ist, weil man das *Mehr*elektronenproblem nach ihr noch nicht zu formulieren versteht. — Ich muß um die Erlaubnis bitten, hier einige wichtige Dinge, die seither von anderer Seite (Heisenberg, Dirac, Jordan) aufgedeckt worden sind, aufs neue zu entwickeln. Denn ich möchte auch denjenigen verständlich bleiben, die sich in den Gebrauch der von jenen Autoren benützten neuen Zahlsysteme (Matrizen, q-Zahlen) noch nicht eingearbeitet haben.[3])

1) „Quantisierung als Eigenwertproblem", erste bis vierte Mitteilung; diese Annalen 79. S. 361, 489; 80. S. 437; 81. S. 109. 1926; fortan mit Q I—IV zitiert.

2) O. Klein, Ztschr. f. Phys. 37. S. 895. 1926; W. Gordon, ebendort 40. S. 117. 1926; Q IV. S. 131; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 82. S. 257 und S. 265. 1927; und andere.

3) Die wohl allgemein empfundene Schwierigkeit kann man mit folgendem vergleichen. Wenn jemand z. B. in einer Vorlesung zuerst die alte Fernwirkungstheorie der Elektrizität in kartesischen Koordinaten entwickelte, dann beim Übergang zur Maxwellschen Theorie zugleich die Vektorrechnung neu einführte, so würde der Zuhörer wohl Schwierigkeit haben, zwischen dem physikalisch neuen *Inhalt* und der neuen *Form* zu unterscheiden. (So kann z. B. bei P. A. M. Dirac [Proc. Roy. Soc. A 14. S. 250. § 3] leicht entgehen, daß hier neuerlich eine ganz neue physikalische Hypothese eingeführt wird, nämlich eine „gestaffelte" oder „redublizierte" Anwendung desjenigen Prozesses, den Heisenberg „Übergang zu Matrizen", Dirac „Übergang zu q-Zahlen", ich „Übergang zur Wellenmechanik" nennen.)

§ 1. Die Methode der Variation der Konstanten[1])

Für das in Q III (§§ 1 und 2) gelöste Störungsproblem sind seither allgemeinere[2]), für viele Zwecke weit überlegene Methoden angegeben worden. Wir betrachten ein konservatives System, dessen Wellengleichung [Q IV, Gleichung (4″)]

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V\psi - \frac{4\pi i}{h}\dot{\psi} = 0 \tag{1}$$

die normierten Eigenlösungen habe

$$\psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}}, \tag{2}$$

wo ψ_k nur von den Systemkoordinaten abhängt.[3]) ψ_k genügt also der zeitfreien Gleichung

$$\Delta\psi_k + \frac{8\pi^2}{h^2}(E_k - V)\psi_k = 0. \tag{3}$$

Die allgemeine Lösung von (1) ist

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}}, \tag{4}$$

wo die c_k willkürliche, im allgemeinen komplexe Konstante sind, welche wir die *Amplituden* (und die Quadrate ihrer Absolutbeträge kurz die Amplitudenquadrate) nennen.

Nun bringen wir eine leichte, zeitlich konstante Störung an, indem wir in (1) V durch $V + r$ ersetzen, wo r eine kleine Funktion der Koordinaten allein ist. Wir suchen der so gestörten Gleichung wieder durch (4) zu genügen, indem wir die Amplituden als langsam veränderliche Funktionen der Zeit ansehen. Für diese Zeitabhängigkeit erhält man, indem man (4) in die (gestörte) Gleichung (1) einsetzt und (3) beachtet

$$-\frac{8\pi^2}{h^2} r \sum_k c_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} - \frac{4\pi i}{h} \sum_k \dot{c}_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} = 0. \tag{5}$$

Als notwendige und hinreichende Bedingung für das Verschwinden der linken Seite verwenden wir die Forderung,

---

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112. S. 674. 1926.

2) Vgl. bes. M. Born, Ztschr. f. Phys. 40. S. 172. 1926.

3) Die Wellenfunktion ψ hat als wesentlich komplex zu gelten. Die Koordinatenfunktionen ψ_k setzen wir, lediglich zur Vereinfachung der Formeln, reell an.

daß sie auf jeder Funktion des vollständigen Orthogonalsystems ψ_l orthogonal sei. So erhalten wir die unendlichvielen Gleichungen

$$\dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \sum_k \varepsilon_{kl} c_k e^{\frac{2\pi i (E_k - E_l) t}{h}} \tag{6}$$

mit

$$\varepsilon_{kl} = \int r \psi_k \psi_l \, dx. \tag{7}$$

Gleichung (6) enthält noch keinerlei Vernachlässigung.

Sind nun alle Eigenwertdifferenzen groß gegen die „Elemente der Störungsmatrix" ε_{kl}, so kann jedes $c_k (k \neq l)$ als angenähert konstant gelten während der Periode des danebenstehenden Exponentialfaktors; es erzeugen also alle diese Glieder nur kleine oszillatorische Störungen an c_l. Nur für das Summenglied $k = l$ gilt dies nicht, weil hier der Exponentialfaktor 1 wird. Von jenen kleinen Schwankungen abgesehen, hat man also

$$\dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \varepsilon_{ll} c_l; \qquad c_l = c_l^0 e^{\frac{2\pi i \varepsilon_{ll} t}{h}}. \tag{8}$$

Die *Beträge* der Amplituden bleiben also (in dieser Näherung) überhaupt ungeändert, nur ihre *Phasen* erleiden säkulare Änderungen (die man auch als *Eigenwertstörungen* auffassen kann, vgl. Q III).

Kommen hingegen im ungestörten System Eigenwertdifferenzen vor, welche mit den Störungsgrößen ε_{kl} vergleichbar oder gar klein gegen dieselben sind, so werden die Amplituden aller derjenigen Eigenschwingungen, die zu einer solchen Gruppe benachbarter Eigenwerte gehören, durch die Gleichungen (6) schon in der bisher betrachteten Näherung miteinander derart verkoppelt, daß nicht mehr das einzelne Amplitudenquadrat, sondern nur deren Summe konstant bleibt. — Das erkennt man so. Wir wollen speziell den Fall eines α-fachen Eigenwertes betrachten. c_l sei die Amplitude einer zugehörigen Eigenschwingung. Dann werden in (6) rechter Hand α Exponentialgrößen gleich 1, es bleiben in der betrachteten Näherung α säkulare Glieder stehen, und zwar gerade die Amplituden, die zu demselben Eigenwert gehören. Ebenso verhält es sich mit allen den α Gleichungen (6), in

denen links eine dieser Amplituden auftritt. So erhalten wir zu deren Bestimmung das endliche, in sich abgeschlossene Gleichungssystem

$$\dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \sum_{k=1}^{\alpha} \varepsilon_{kl} c_k; \qquad l = 1,2 \ldots \alpha, \tag{9}$$

worin wir die in Frage kommenden α Amplituden einfachheitshalber mit $1, 2 \ldots \alpha$ numeriert haben. Danach findet also im allgemeinen ein Austausch zwischen den zu ein- und demselben Eigenwert gehörigen Amplituden statt und — in der betrachteten Näherung — nur zwischen solchen. Indem man (9) mit dem konjugiert komplexen c_l^* multipliziert, den Realteil nimmt und über alle l summiert, kommt rechts (wegen der Symmetrie der ε_{kl}) Null, d. h.

$$\sum_{l=1}^{\alpha} c_l c_l^* = \text{Const.} \tag{10}$$

ist ein Integral von (9). Übrigens sind die Gleichungen natürlich sehr leicht zu integrieren, da die ε_{kl} ja konstant sind. Man wird genau auf die Q III, S. 453 angegebene Hauptachsentransformation geführt. Die Lösung stimmt überein mit der dortigen „Störungslösung nullter Näherung", verbunden mit den dortigen „gestörten Eigenwerten erster Näherung".

§ 2. Die wellenmechanische Erklärung des quantenhaften Energieaustausches

Der eben geschilderte, höchst einfache Sachverhalt liefert nun, wie Heisenberg[1]) und Jordan[2]) bemerkt haben, die wellenmechanische Erklärung derjenigen Tatsache, die wohl als das empirische Fundament der Quantentheorie bezeichnet werden kann, der Tatsache nämlich, daß allem Anscheine nach physische Systeme einander nur dann beeinflussen, wenn sie in bezug auf eine „Niveaudifferenz" übereinstimmen oder angenähert übereinstimmen; und daß die Beeinflussung stets nur die vier kritischen Niveaus und zwar stets in der Weise

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 38. S. 411. 1926; 40. S. 501. 1926.

2) P. Jordan, ebendort 40. S. 661. 1927.

betrifft, daß eines der beiden Systeme gegen sein höheres Niveau hin verschoben wird auf Kosten des anderen, welches eine „äquivalente" entgegengesetzte Verschiebung erleidet.

Haben wir nämlich zwei Systeme mit den Wellengleichungen

$$(11)\quad \left\{ \begin{array}{c} \Delta_1\psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V_1\psi - \frac{4\pi i}{h}\dot{\psi} = 0 \\ \text{(Eigenfunktionen: } \psi_k \text{ zu } E_k) \end{array} \right.$$

und

$$(12)\quad \left\{ \begin{array}{c} \Delta_2\varphi - \frac{8\pi^2}{h^2} V_2\varphi - \frac{4\pi i}{h}\dot{\varphi} = 0 \\ \text{(Eigenfunktionen: } \varphi_l \text{ zu } F_l) \end{array} \right.$$

und vereinigen dieselben zunächst gedanklich („bei verschwindender Koppelung") zu *einem* System, so wird dessen Wellengleichung, wie man leicht überlegt,

$$(13)\qquad (\Delta_1 + \Delta_2)\Psi - \frac{8\pi^2}{h^2}(V_1 + V_2)\Psi - \frac{4\pi i}{h}\dot{\Psi} = 0$$

mit den Eigenfunktionen $\psi_k\varphi_l$ zu den Eigenwerten $E_k + F_l$. Fügen wir nun im § 1 zu $V_1 + V_2$ ein kleines Kopplungsglied r hinzu. Dann wird es darauf ankommen, ob durch das gedankliche Zusammenfügen neue Entartungen oder angenäherte Entartungen (das ist mehrfache oder nahe benachbarte Eigenwerte) aufgetreten sind oder nicht. Ist das nicht der Fall, d. h. sind alle Eigenwerte $E_k + F_l$ hinreichend stark verschieden, so beeinflussen einander die beiden Systeme in der im § 1 betrachteten ersten Näherung nicht. Sind aber in (13) neue Entartungen aufgetreten, so findet ein säkularer Austausch der Amplituden statt.

Sei z. B. für vier spezielle Werte k, k', l, l'

$$(14)\qquad E_k + F_{l'} = E_{k'} + F_l$$

(dies heißt gerade, daß die beiden Systeme in bezug auf die Eigenwertdifferenz $E_k - E_{k'} = F_l - F_{l'}$ übereinstimmen). Dann gehören zu dem Eigenwert (14) die *zwei* Eigenfunktionen

$$(15)\qquad \psi_k\varphi_{l'} \quad \text{und} \quad \psi_{k'}\varphi_l.$$

Seien ihre beiden Amplituden c_1, c_2, so wird zwischen ihnen nach den Gleichungen

$$(16)\quad \begin{cases} \dot{c}_1 = \frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_{11}c_1 + \varepsilon_{12}c_2) \\ \dot{c}_2 = \frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_{12}c_1 + \varepsilon_{22}c_2) \end{cases}$$

ein Austausch eintreten, wobei die Konstanten ε_{ik} durch sinngemäße Anwendung von Gleichung (7) § 1 definiert sind.

Offenbar hat man nun z. B. ein Anwachsen der zu $\psi_k \varphi_l$ gehörigen Amplitude auf Kosten der zweiten in dem doppelten Sinne zu deuten, daß sowohl in dem einen System die Amplitude von ψ_k zunimmt auf Kosten derjenigen von $\psi_{k'}$, als auch in dem anderen System die Amplitude von $\varphi_{l'}$ zunimmt auf Kosten derjenigen von φ_l. Man kann sich die Sache so denken: die Wellenfunktion des Gesamtsystems beschreibt in jedem Augenblick sowohl den Zustand des ersten Systems (wenn man von der geringen Koppelung und vom Vorhandensein des zweiten Systems absieht) als auch vice versa. Freilich erscheinen als Amplituden dann nicht mehr einfache Zahlen, sondern Linearkombinationen der Eigenfunktionen des *anderen*, also bei der jetzigen Auffassung, eines völlig fremden Systems. Das stört aber nicht wesentlich. Bei der Berechnung irgendeiner das ins Auge gefaßte System betreffenden physikalischen Größe ist einfach über die Koordinaten des fremden Systems hinwegzuintegrieren in ähnlicher Weise, wie das schon in *Q* IV, § 7 beschrieben wurde. So findet man z. B. für das *Amplitudenquadrat* von φ_l die Summe der Amplitudenquadrate aller derjenigen Eigenfunktionen des Gesamtsystems, welche φ_l enthalten.[1])

Wir finden also, daß wir, ohne diskrete Energieniveaus und quantenhaften Energieaustausch vorauszusetzen, ja ohne überhaupt eine andere Bedeutung der Eigenwerte denn als

1) Die Unbequemlichkeit, daß man im Rahmen des hier verwendeten einfachen Rechenverfahrens die fremden Eigenfunktionen nicht endgültig loswerden, d. h. nicht einfach die komplexe Amplitude von φ_l im isolierten System angeben kann, scheint im Wesen der Sache zu liegen. Ein wirkliches Lösen der Koppelung ist nämlich nicht möglich, ohne daß ein weiteres System, nämlich die Strahlung (oder der „Äther") mit in Betracht gezogen wird. Die Coulombschen Koppelungsglieder hören auf, den Sachverhalt richtig zu beschreiben, lange bevor sie vernachlässigbar klein geworden sind, und müßten durch Strahlungswechselwirkung ersetzt werden.

Frequenzen in Betracht ziehen zu müssen, doch eine einfache Erklärung dafür geben können, daß ganz vorzugsweise zwischen *solchen* Systemen physikalische Wechselwirkung stattfindet, in denen nach der älteren Auffassung „dasselbe Energieelement Platz hat". Es handelt sich, wie schon Heisenberg hervorhebt, um ein einfaches Resonanzphänomen mit Schwebungen, ähnlich dem der sogenannten sympathischen Pendel. Ohne Quantenpostulate gelangt man zu einem Verhalten, das ganz so ist, *als ob* die Quantenpostulate zu Recht bestünden. Diese „Alsob"-Situation ist uns nicht neu. Auch die spontan ausgestrahlten Frequenzen ergeben sich ja so, als ob die Eigenwerte diskrete Energieniveaus wären und die Bohrsche Frequenzbedingung gölte.

Zwingt uns das nach den gemeinhin für richtig angesehenen Forschungsgrundsätzen nicht zur äußersten Vorsicht, ich möchte fast sagen zu Mißtrauen den Quantenpostulaten gegenüber — von deren axiomatischer Unverständlichkeit ganz abgesehen? Es ist psychologisch so klar: sobald sich die Auffassung der „Terme" als diskreter Energieniveaus einmal eingestellt hatte, mußte man in jeder neuentdeckten Austauscherscheinung eine Bestätigung dieser Auffassung erblicken, auch wenn in der Natur wirklich nichts weiter vorliegt, als das eben besprochene Resonanzphänomen. Man wende *nicht* ein: aber gerade die Auffassung der Terme als Energieniveaus wird, wenn durch nichts anderes, durch die *Elektronenstoßversuche* über jeden Zweifel erhoben; daß die durchfallene Voltdifferenz die kinetische Energie des einzelnen Elektrons mißt, daran wirst du doch nicht zweifeln wollen? — Darauf erwidere ich: doch, ich zweifle, ob es nicht sehr viel zutreffender ist, statt des Begriffes „kinetische Energie des einzelnen Elektrons" den der Frequenz der De Broglie-Welle in den Vordergrund zu rücken. Bekanntlich ergibt sich für diese Wellen beim Durcheilen einer Potentialdifferenz genau diejenige Frequenzänderung, welche der erlangten kinetischen Energie entspricht, auch ergibt die Wellengleichung genau diejenigen abgelenkten Strahlbahnen, die wir bei der e/m- und v-Bestimmung wirklich beobachten. —

Ich kann mich des Gefühls nicht erwehren: die Quantenpostulate *neben* dem Resonanzphänomen zuzulassen, heißt *zwei*

Erklärungen für dieselbe Sache akzeptieren. Damit geht es aber wie mit Entschuldigungen: eine davon ist sicher falsch, meistens beide. — Im letzten Abschnitt werden wir den hier besprochenen Alsob-Situationen eine weitere hinzufügen.

§ 3. Statistische Hypothese

Versucht man aus den Gleichungen (9) eine Aussage über die durchschnittliche Verteilung der Amplituden bei langdauernder Wechselwirkung zu gewinnen, so gelingt das ebenso wie in dem analogen Fall der klassischen Mechanik nicht ohne eine besondere Zusatzhypothese von statistischem Charakter. Ganz ebenso wie die Grundgleichungen der Mechanik sind die Gleichungen (9) merklich unempfindlich gegen einen Vorzeichenwechsel der Zeit, als welcher durch Vertauschung von i mit $-i$ kompensiert werden kann (Vorzeichenwechsel aller Phasen, entsprechend dem Vorzeichenwechsel aller Geschwindigkeiten in der klassischen Mechanik.) Dies zeigt schon, daß dem Resonanzvorgang an sich keinerlei „ausgleichende Tendenz" innewohnt. In der Tat lehrt die Rechnung, daß die Zeitmittelwerte der Amplitudenquadrate im allgemeinen von ihren Anfangswerten abhängen. Um zu statistischen Aussagen zu gelangen, ist also eine Hypothese über die a priori-Wahrscheinlichkeit der Anfangswerte nötig. Es zeigt sich, daß nur *eine* Hypothese möglich ist, wenn man die Forderungen stellt:

1. die Hypothese soll unabhängig sein von dem *Zeitpunkt*, für welchen sie ausgesprochen wird; d. h. die Wahrscheinlichkeit bestimmter Amplitudenwerte soll sich im Laufe der Zeit infolge der Wirksamkeit der Gleichungen (9) nicht ändern;

2) sie soll unabhängig davon sein, für welches der unendlich vielen völlig äquivalenten Orthogonalsysteme sie ausgesprochen wird, welche durch beliebige orthogonale Substitution innerhalb der zu demselben Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen auseinander hervorgehen. (Vgl. Q III, S. 448 f.)

Man überzeugt sich leicht, daß unter diesen Umständen keine andere Annahme möglich ist als diese: die Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Raum, in welchem man die Real- und die Imaginärteile der Amplituden als rechtwinklige Koordinaten aufträgt, ist nur eine Funktion der zu den numerisch verschiedenen Eigenwerten gehörigen Amplitudenquadrat*summen*

Diese Annahme hat zur Folge, daß die Mittelwerte der zu *demselben* Eigenwert gehörigen Amplitudenquadrate nach Symmetrie einander gleich werden, oder daß jede Teilsumme derselben proportional wird der Anzahl der Summenglieder. Nur diese Folgerung werden wir im folgenden verwenden, und zwar nur für Fälle außerordentlich hoher Entartung und nur für Teilsummen mit außerordentlich großer Gliederzahl.

Auf den Versuch, durch irgendetwas der Quasiergodenhypothese Analoges diese Mittelwerte als richtige Zeitmittel hinzustellen, muß man wohl verzichten. Die Gleichungen (9) sind viel zu durchsichtig, um sich eine derartige Hypothese gefallen zu lassen (sie besitzen mindestens α unabhängige holomorphe Integrale, nämlich die Amplitudenquadrate der „Normalschwingungen"). Der Fall liegt ganz analog wie beim idealisierten festen Körper, bei welchem die Konstanz der Amplitudenquadrate der Normalschwingungen *eigentlich* auch jede Anwendung von Statistik auszuschließen scheint.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß beim *Starkeffekt* dieselbe Annahme hinsichtlich der Amplitudenquadrate der zu demselben Eigenwert gehörigen Eigenschwingungen nötig war, um zu richtigen Intensitätsverhältnissen der Feinstrukturkomponenten zu gelangen (vgl. Q III, S. 465).

§ 4. Beliebiges System im Wärmebad

Wir kehren zu den Überlegungen von § 2 zurück. Wir wollen jetzt annehmen, im Gesamtsystem sei von Haus aus (und daher auch dauernd) *nur* der Eigenwert (14) angeregt. Ferner wollen wir jetzt annehmen, daß die vier in Betracht kommenden Eigenwerte der Teilsysteme E_k, $E_{k'}$, F_l, $F_{l'}$, welche wir im § 2 stillschweigend als *einfach* vorausgesetzt haben, die Vielfachheiten α_k, $\alpha_{k'}$, α_l, $\alpha_{l'}$ aufweisen. Der Eigenwert (14) wird dann $(\alpha_k \alpha_{l'} + \alpha_{k'} \alpha_l)$-fach, denn an die Stelle der *zwei* entarteten Eigenfunktionen (15) treten zwei *Gruppen* von $\alpha_k \alpha_{l'}$ bzw. $\alpha_{k'} \alpha_l$ Stück. Nach der statistischen Hypothese von § 3 verhält sich also die Summe der Amplitudenquadrate der ersten Gruppe zur Summe der Amplitudenquadrate der zweiten Gruppe wie

(17) $$\alpha_k \alpha_{l'} \quad \text{zu} \quad \alpha_{k'} \alpha_l .$$

Nach dem am Ende von § 2 Gesagten ist dies auch das Verhältnis der Summe der Amplitudenquadrate aller zu E_k gehörigen Eigenschwingungen zur Summe der Amplitudenquadrate aller zu $E_{k'}$ gehörigen Eigenschwingungen im isoliert betrachteten ersten System.

Nach unserer statistischen Hypothese zwingt also die Wechselwirkung mit dem fremden System dem von Haus aus *unbestimmten* Verhältnis der zu *verschiedenen* Eigenwerten gehörigen Amplitudenquadratsummen einen ganz bestimmten Wert auf, der durch die „kreuzweisen" Produkte der Entartungsgrade bestimmt wird. (Kreuzweise heißt: es ist das eigene „obere" Niveau mit dem fremden unteren zu verbinden und vice versa.) — Zur Abkürzung wollen wir fortan die zu einem Eigenwert gehörige Amplitudenquadratsumme als seine *Erregungsstärke* bezeichnen.

Wir gehen nun zu einem etwas komplizierteren Fall über. Zwar halten wir daran fest, daß im Gesamtsystem dauernd nur *ein* Eigenwert erregt sei, den wir E nennen. Aber das zweite System (φ_l, F_l), das wir jetzt *Wärmebad* nennen wollen, sei ein außerordentlich großes System mit außerordentlich dichtem Eigenwertspektrum, derart, daß zu *jedem* E_k des ersten Systems, das wir *Thermometer* nennen wollen, immer ein Eigenwert des Wärmebades $F_{l'}$ existiert, welcher der Beziehung genügt

$$F_{l'} = E - E_k; \tag{18}$$

und zwar sei $F_{l'}$ sogar in hohem Grade vielfach.

Dadurch wird den Erregungsstärken aller Eigenwerte E_k des Thermometers ein ganz bestimmtes Verhältnis aufgezwungen, sie verhalten sich nämlich wie die Produkte

$$a_k a_{l'}. \tag{19}$$

Aber die Verhältnisse der $a_{l'}$ lassen sich in sehr allgemeiner Weise bestimmen. Die Frage nach der Vielfachheit $a_{l'}$ des Eigenwertes $F_{l'}$ des Wärmebades, d. h. nach der Anzahl wesentlich verschiedener Eigenfunktionen des Wärmebades, die zu diesem Eigenwert gehören, ist nämlich offenbar identisch mit der Frage: auf wie viele wesentlich verschiedene Arten würde man die *Energie* $F_{l'}$ im Wärmebad unterbringen können, *wenn* dasselbe „energiegequantelt" wäre. Das ist aber genau die

Frage, die die Plancksche Quantenstatistik bei der Berechnung der *Entropie* des Wärmebades stellen würde, welche sie gleich dem k-fachen (k = Boltzmannkonstante) Logarithmus der gefragten Anzahl setzt. Der einzige Unterschied[1]) ist, daß es für uns *genügt*, die Frage in die Form einer hypothetischen Periode zu kleiden — das Ergebnis der Abzählung ist natürlich von der Aussageform unabhängig.

Das heißt, es ist

$$k \lg \alpha_{l'} = S(E - E_k),$$

worin die rechte Seite die Entropie bedeutet, welche dem Wärmebad nach der Planckschen Quantenstatistik bei der Energie $E - E_k$ zukommt. Nach (19) verhalten sich also die Erregungsstärken der Eigenwerte E_k des Thermometers wie die Größen

$$\alpha_k e^{\frac{1}{k} S(E - E_k)} \tag{20}$$

(man verzeihe das Auftreten des Buchstaben k in verschiedener Bedeutung). Ist nun das Wärmebad sehr groß, so wird man setzen dürfen

$$\left\{ \begin{aligned} S(E - E_k) &= S(E) - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_E \cdot E_k \\ &= S(E) - \frac{E_k}{T}, \end{aligned} \right. \tag{21}$$

worin T die nach Planck berechnete Temperatur des Wärmebades für die Energie E bezeichnet. Das heißt, man kann an Stelle der Verhältniszahlen (20) die folgenden benützen

$$\alpha_k e^{-\frac{E_k}{kT}}. \tag{22}$$

Damit haben wir das wichtige Ergebnis gewonnen:

---

1) Dazu kommen natürlich die wohlbekannten kleinen Unterschiede in der speziellen Festlegung der „Energieniveaus" durch die neue Quantenmechanik gegenüber der alten („halbzahlige" Quantelung u. dgl.). — Bemerkt sei ferner: über das, was man heute die *Art der Statistik* zu nennen liebt (Bose-Einsteinsche, Fermische usw.), ist durch die sehr allgemeinen Ausführungen des Textes noch gar nicht präjudiziert. Das kommt erst zum Ausdruck, indem man für die Eigenfunktionen ein Pauliverbot oder Heisenbergverbot gelten läßt, bzw. indem man bei der Planckschen Abzählung gewisse Verteilungen der Energie als wesentlich verschieden ansieht oder nicht.

Die mittleren Erregungsstärken der Eigenwerte eines Systems im Wärmebad verhalten sich wie — nach der alten Quantenstatistik — die Relativzahlen der in den einzelnen, gequantelt gedachten Zuständen anzutreffenden Mitglieder eines kanonischen Ensembles. Dabei treten die Vielfachheiten der Eigenwerte des betrachteten Systems als „Quantengewichte" auf.

Wir können uns noch von der Voraussetzung befreien, daß wir ursprünglich im *Gesamt*system einen einzigen Eigenwert E als erregt ansahen. Dieses Vorgehen entspricht ganz dem, wenn man in der klassischen Statistik von einem mikrokanonischen Ensemble ausgeht und nachweist, daß ein kleines Teilsystem kanonisch in der Phase verteilt ist. Wenn man will, kann man aber immer nachträglich auch für das Gesamtsystem eine kanonische Verteilung setzen, das Resultat für das Teilsystem bleibt ungeändert. Ganz dasselbe ist natürlich auch hier der Fall.

Das Ergebnis (22) dürfte im Prinzip hinreichen, um alle die wichtigen Resultate der alten Quantenstatistik, vor allem die Statistik der Gase, der Festkörper und des Hohlraums (Plancksche Strahlungsformel), die ja alle auf diese Formel gegründet werden können, glatt in die neue Theorie zu übernehmen, natürlich mit den in der Anm. S. 966 berührten größeren oder geringeren Änderungen. Daß dies *möglich* ist, auch *ohne* sich auf die Quantenpostulate zu stützen, darauf möchte ich den besonderen Nachdruck legen.

Wenn man will, kann man aber alles in dieser Note Gesagte auch in der Bornschen Auffassung[1]) verstehen, welche die Postulate beibehält und die Amplitudenquadrate nicht als gleichzeitige Erregungsstärken am Einzelsystem sondern lediglich als Wahrscheinlichkeiten (relative Häufigkeitszahlen) der diskreten Quantenzustände in einer virtuellen Gesamtheit auffaßt. Ich habe versucht, mir zu überlegen, ob man auf diese Weise etwa um die statistische Hypothese von § 3 herumkommen kann. Das scheint nicht der Fall zu sein. Nach Born wird die zeitliche Veränderung des „Wahrscheinlichkeitsfeldes" zwangläufig („kausal") durch die Wellengleichung gelenkt, die zeitliche Veränderung der „Wahrscheinlichkeitsamplituden" demnach

1) M. Born, Ztschr. f. Phys. 37. S. 863; 38. S. 803; 40. S. 167. 1926.

zwangläufig durch die Gleichungen (9). Der im § 3 erwähnte Umkehreinwand betrifft also jetzt die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsamplituden. So weit ich sehe, kann man also niemals zu einem einsinnigen (nichtumkehrbaren) Ablauf gelangen ohne eine Zusatzhypothese über die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Anfangswertverteilungen der Wahrscheinlichkeitsamplituden. Vor dieser Begriffsbildung schrecke ich zurück, nicht sowohl wegen ihrer Kompliziertheit, als deshalb, weil man von einer Theorie, welche eine absolute, primäre Wahrscheinlichkeit als Naturgesetz postuliert, verlangen sollte, daß sie uns um diesen Preis wenigstens von den alten „Ergodenschwierigkeiten" befreie und den einsinnigen Ablauf des Naturgeschehens ohne weitere Zusatzannahmen verstehen lasse.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Juni 1927)

4. Über den Comptoneffekt an gebundenen Elektronen und einige andere Beobachtungen an Nebelkammeraufnahmen harter Röntgenstrahlen in Argongas; von Fritz Kirchner

(Hierzu Tafel VIII)

In der elementaren Theorie des Comptoneffekts[1]) rechnet man mit freien Elektronen; im Experiment hat man aber in den Rückstoßelektronen im Gas einer Wilsonkammer keineswegs mit vorher tatsächlich freien, sondern im wesentlichen mit (wenn auch locker) gebundenen Elektronen zu tun. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß die Intensität der unverschobenen Linie des Streuspektrums relativ zur verschobenen um so mehr hervortritt, je höher das Atomgewicht des Streukörpers ist — d. h. je mehr festgebundene Elektronen im Atom vorhanden sind. Daraus ist zu schließen, daß bei genügend fester Bindung das streuende Elektron im Atomverband bleibt; der Streuprozeß ist dann ein gewöhnlicher ohne Wellenlängenänderung der Streustrahlung. Wie fest die Bindung sein sollte, damit ein Elektron bei vorgegebener Primärstrahlung nicht mehr als Comptonelektron fungieren kann, darüber kann man von theoretischen Gesichtspunkten aus bisher keine zuverlässige Aussage machen. Experimentelle Untersuchungen über das Verschwinden der unverschobenen Linie im Streuspektrum bei der Bestrahlung von leichten Streukörpern haben gezeigt, daß die kinetische Energie, die das Rückstoßelektron beim Streuprozeß erhält, mehrfach größer sein muß, als die Ablösungsarbeit des Elektrons aus dem Atom, bevor überhaupt der Comptoneffekt auftritt. Im folgenden soll nun durch Untersuchungen an den Rückstoßelektronen selbst ein Beitrag zu der Frage nach dem Comptoneffekt an gebundenen Elektronen geliefert werden; dabei wird außerdem gezeigt werden,

1) P. Debye, Phys. Ztschr. 24. S. 161. 1923; A. H. Compton, Phys. Rev. 21. S. 207 u. 483. 1923.

daß ein Atom, das durch Comptoneffekt ein Elektron abgegeben hat, (beim Rückgang in den Normalzustand) ein Photoelektron 2. Art emittieren kann, in derselben Weise, wie wenn das primäre Elektron durch einen Absorptionsprozeß dem Atom entzogen worden wäre.

Zur Beobachtung der Streuelektronen wurde die Wilsonsche Nebelkammermethode benutzt in der experimentellen Anordnung, die in einer früheren Arbeit[1]) ausführlich beschrieben wurde. Die Nebelkammer wurde durchsetzt von einem eng ausgeblendeten, durch Filter direkt von der Röntgenröhre kommenden Röntgenstrahlenbündel; die photographischen Aufnahmen wurden stereoskopisch senkrecht zur Strahlrichtung gemacht. An der Röntgenröhre lag eine Gleichspannung von 110000 Volt; der Röhrenstrom betrug $4^1/_2$ Milliampère. Die Strahlung wurde gefiltert durch 4,2 mm Cu und 3 mm Al zur Fernhaltung der Eigenstrahlung des Kupfers. Dadurch bleibt im wesentlichen nur ein schmaler spektraler Bereich etwa zwischen $\lambda = 0{,}125$ und $\lambda = 0{,}13$ ÅE. Die Streuelektronen sind in diesem Wellenlängenbereich noch sehr leicht von den Photoelektronen zu trennen, da ihre Reichweite bei weitem kleiner ist als die der Photoelektronen (< 4 cm gegenüber > 10 cm bei den Photoelektronen). Der Weg, der bei Luft und noch besser bei Wasserstoff beschreitbar ist, nämlich durch Wahl sehr harter Strahlung einfach die Zahl der Photoelektronen im Verhältnis zur Streuelektronenzahl herunterzudrücken, führt beim Argon nicht zum Erfolg, weil hier wegen der höheren Ordnungszahl auch bei sehr harter Strahlung der Absorptionskoeffizient immer noch von derselben Größenordnung ist wie der Streukoeffizient.

Die Platten wurden in der Weise ausgewertet, daß für jede Rückstoßelektronenspur die Anfangsrichtung (in bezug auf die Strahlrichtung) gemessen und die Länge der Spur geschätzt und notiert wurde. Dabei ergab sich in qualitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Compton und Simon[2]) in Luft, daß die mittlere Reichweite der Rückstoßelektronen um so größer ist, je kleiner der Winkel, den ihre Anfangsrichtung mit der Strahlrichtung bildet. Tab. I, in der die Zahl der in den einzelnen Winkelbereichen gemessenen

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **81**. S. 1113. 1926.
2) A. H. Compton u. A. W. Simon, Phys. Rev. **25**. S. 306. 1925.

Rückstoßelektronenspuren und ihre Verteilung auf die verschiedenen Reichweiten eingetragen ist, gibt einen Überblick. Außerdem ist aus der Tabelle auch die zahlenmäßige Verteilung der Anfangsrichtungen auf die einzelnen Winkelbereiche wenigstens in großen Zügen ersichtlich. Außer diesen, schon durch die Versuche von Compton und Simon bekannten Tatsachen zeigen die Aufnahmen nun noch eine andere, interessante Erscheinung, die bisher wohl noch nicht beobachtet worden ist. Während viele der Rückstoßelektronenspuren ganz normal aussehen, zeigt sich am Anfang der Spur bei vielen anderen eine schwache, und bei einigen wenigen eine starke

Tabelle I

Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen (in bezug auf die Strahlrichtung) mit den zugehörigen Reichweiten in Argon.

	Reichweite					Σ über alle Reichweiten
	< 3 mm	3—6	6—9	9—12	> 12	
0—15°	—	4	6	7	11	28
15—30°	2	8	16	11	1	38
30—45°	1	14	10	1	1	27
45—60°	3	9	4	—	2	18
60—75°	4	4	2	—	—	10
75—90°	12	4	—	—	—	16

knopfartige Verdickung (vgl. Taf. VIII). Die starke knopfartige Verdickung ist uns von Photoelektronenspuren[1]) in Argon her wohlbekannt; sie bedeutet hier nach den systematischen Versuchen P. Augers[2]), daß einem Argonatom ein K-Elektron durch den photoelektrischen Prozeß entzogen wurde und daß nun das ionisierte Argonatom, statt Fluoreszenzstrahlung zu emittieren, ein weiteres Elektron, ein „Photoelektron 2. Art" emittiert, dem es seine K-Anregungsenergie im wesentlichen mitgibt. Nach den Versuchen von Auger tritt diese Photoemission 2. Art in 93 Proz. aller Fälle von K-Ionisation auf, während nur in 7 Proz. aller Fälle Fluoreszenzstrahlung emittiert wird. Da diese Ausbeute (der „Nutzeffekt" der Fluoreszenzstrahlung) sich als unabhängig von der Wellenlänge

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 81. S. 1127. 1926.
2) P. Auger, Journ. de Phys. 6. S. 205. 1925.

der erregenden Strahlung erweist[1]), darf man wohl annehmen, daß sie ganz allgemein unabhängig ist von der Art des vorangehenden Ionisierungsprozesses. Wenn man dies annimmt, dann liefert die Beobachtung der Photoemission 2. Art nach dem Comptonschen Streuprozeß direkt ein Maß für die relative Häufigkeit des Comptoneffekts an den fest gebundenen K-Elektronen des Argons. Die Durchsicht der Aufnahmen ergab nun das folgende Resultat: von 124 Rückstoßelektronenspuren in Argongas zeigten am Anfang der Spur 78 Spuren keine Verdickung, 36 Spuren eine schwache Verdickung und 10 Spuren eine deutliche knopfartige Verdickung. Die deutliche Verdickung bei 10 Spuren ist offenbar durch Photoemission 2. Art nach einem Comptonprozeß am K-Elektron entstanden. Da nur in 93 Proz. aller Fälle von K-Ionisation eine Elektronenemission 2. Art stattfindet, müssen wir, um die Zahl aller K-Streuprozesse zu erhalten, noch mit $^{100}/_{93}$ multiplizieren. Die relative Häufigkeit des K-Streuprozesses wird dann $^{10}/_{124} \times {}^{100}/_{93}$, also 8,7 Proz. Im Argonatom sind 18 Elektronen vorhanden; gehören zwei davon in die K-Schale, und würden wir annehmen, daß alle Elektronen gleichmäßig am Comptoneffekt teilnehmen, dann würde daraus eine Häufigkeit des K-Streuprozesses folgen von $^{2}/_{18} = 11{,}1$ Proz. Unser experimentelles Resultat scheint also darauf hinzuweisen, daß bei den benutzten Wellenlängen die K-Elektronen in der Tat für den Comptoneffekt schon als „freie" Elektronen fungieren; zu einer Entscheidung darüber, ob die K-Elektronen tatsächlich mit der gleichen Häufigkeit wie die äußeren Elektronen am Comptoneffekt teilnehmen, reicht freilich unsere Genauigkeit wegen der relativ geringen Zahl von Einzelbeobachtungen noch nicht aus. Es ist beabsichtigt, diese Versuche bei vermindertem Druck in der Expansionskammer fortzusetzen. Dadurch wird einerseits die Identifizierung der K-Streuprozesse erleichtert, weil die Reichweite der Photoelektronen 2. Art vergrößert wird; anderseits wird es möglich, in das gerade für die obige Fragestellung interessante Gebiet größerer Wellenlängen vorzudringen.

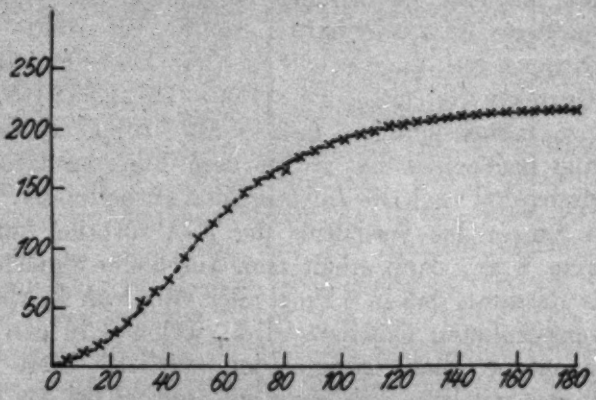
Es liegt nahe, bei den beobachteten 36 schwachen Verdickungen des Spurenanfangs an eine L-Ionisation zu denken; die Unterscheidung zwischen diesen Spuren und denjenigen,

1) Vgl. S. 974 dieser Arbeit.

bei denen keine Verdickung festgestellt wurde, erscheint uns aber nicht in allen Fällen so einwandfrei, daß darauf eine zahlenmäßige Auswertung aufgebaut werden könnte.

Dieselben Aufnahmen, die zu den eben beschriebenen Untersuchungen an Streuelektronen dienten, führten übrigens auch noch zu einigen Beobachtungen an den Photoelektronen, die zwar nichts prinzipiell Neues bieten, aber doch von Interesse sein dürften, da die beobachteten Photoelektronen von ganz extrem harter Röntgenstrahlung herrührten. Zunächst zeigten von 208 Photoelektronenspuren nur 18 *keine* Verdickung am Anfang der Spur; bei 32 anderen Spuren war zweifelhaft, ob eine Verdickung vorhanden war oder nicht. Teilt man diese 32 zweifelhaften Spuren zur Hälfte auf die beiden Gruppen auf, dann erhält man ein Zahlenverhältnis der beiden Gruppen von $(18 + 16) : (153 + 16) = 34 : 169$. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß in der Gruppe, in der keine Verdickung beobachtet ist, außer dem Fluoreszenzfalle nach der K-Absorption auch die L-Absorption enthalten ist. Nimmt man mit Auger das Verhältnis der K-Absorption zur L-Absorption zu 8 an, dann erhält man durch eine einfache Rechnung das Resultat, daß in 6 Proz. aller Fälle von K-Absorption Fluoreszenzstrahlung emittiert wird, während in den übrigen Fällen spontane Elektronenemission auftritt. Diese Zahl ist innerhalb der mittleren Fehlergrenzen (sowohl bei der Statistik von P. Auger wie bei der unsrigen rund 20 Proz. der Zahl, die die Fluoreszenzausbeute angibt!) in Übereinstimmung mit dem Resultat von Auger, der bei $\lambda = 0{,}25$ ÅE. eine Ausbeute von 7 Proz. fand. (Wollte man die 32 zweifelhaften Spuren von vornherein als L-Absorption auffassen, dann müßte man von den 18 Spuren ohne Verdickung noch diejenigen abziehen, die durch L-Absorption mit nachfolgender L-Fluoreszenz entstanden sind. Den Rest hätte man dann durch 171 zu dividieren, um die Ausbeute an K-Fluoreszenzstrahlung zu erhalten. Die Ausbeute bei der L-Absorption des Argons ist nicht bekannt; sie kann aber nach den Werten, die Auger bei Xenon und Krypton erhalten hat, nicht größer sein als 10 Proz. Hiernach würde die Ausbeute bei der K-Absorption des Argon mindestens $^{15}/_{171} = 8{,}8$ Proz. sein. Auch diese Zahl wäre noch innerhalb der mittleren Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem Resultat von Auger.) Unser Resultat

demonstriert also zusammen mit den bekannten Untersuchungen von P. Auger von neuem die Unabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Wellenlänge und damit von der Art des vorangehenden Ionisierungsprozesses, von der wir bei unseren obigen Überlegungen ausgegangen sind. Weiterhin war schon bei oberflächlicher Betrachtung der Platten auffallend, daß weitaus die meisten Photoelektronen in ihrer anfänglichen Bewegungsrichtung eine Vorwärtskomponente besitzen: Die Ausmessung der Richtungsverteilung im einzelnen lieferte das in Fig. 1 dargestellte Resultat; die Auswertung geschah in derselben Weise, wie in früheren Arbeiten beschrieben wurde. Als Abszisse



„Longitudinale" Richtungsverteilung der von harten Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen

Fig. 1

ist hier der Winkel gegen die Strahlrichtung aufgetragen; um die Unsicherheiten stereoskopischer (räumlicher) Winkelmessungen zu vermeiden, wurden alle Winkel in der Ebene der photographischen Platte gemessen. Die wirkliche Verteilung wurde dann auf Grund der Annahme gleicher azimutaler Verteilung rechnerisch ermittelt. Für den mittleren Emissionswinkel, der in Fig. 1 bei etwa 45° erscheint, ergab sich in dieser Weise $\vartheta_0 = 78°$. Sind die Photoelektronen azimutal *nicht* gleichmäßig verteilt, d. h. ist die Strahlung etwa partiell polarisiert, dann würde ϑ_0 kleiner werden; 10 Proz. Polarisation der Bremsstrahlung würden eine Verschiebung um ziemlich genau 1° verursachen. Aus der einfachen Vorstellung, daß beim mitt-

leren Emissionswinkel die Vorwärtskomponente des Elektronenimpulses gleich dem Strahlungsimpuls ist[1]), d. h.

$$\cos\vartheta_0 = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2\alpha+\alpha^2}}, \quad \text{wo} \quad \alpha = \frac{h\cdot\nu}{m\cdot c^2},$$

ergibt sich für $\lambda = 0{,}13 : \vartheta_0 = 73^0$ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund; die von G. Wentzel mit Hilfe der Schrödingerschen Mechanik abgeleitete Formel[2])

$$\cos\vartheta_0 = \sqrt{\frac{\alpha^2}{2(\alpha-\alpha_0)}}, \quad \text{wo} \quad \alpha_0 = \frac{h\cdot\nu_0}{m\cdot c^2},$$

gibt wegen der kleinen Ablösungsarbeit das nur wenig abweichende Resultat $\vartheta_0 = 72^0$.

Zusammenfassung

1. Es wird an Wilsonkammeraufnahmen von Comptonschen Rückstoßelektronen in Argongas gezeigt, daß die von P. Auger an Photoelektronenspuren gefundene Photoemission 2. Art auch nach einem Comptonschen Streuprozeß auftreten kann — nämlich dann, wenn ein hinreichend fest gebundenes Elektron als Streuelektron emittiert worden ist. Die Häufigkeit dieses zur Emission von *zwei* Elektronen führenden Streuprozesses ist wesentlich kleiner (8 Proz.) als diejenige des analogen Absorptionsprozesses (nach Auger und eigenen Beobachtungen ~ 88 Proz.[3]); dies ist verständlich in Anbetracht der Tatsache, daß die Streuintensität proportional der Elektronenzahl ist, während bei der Absorption die Wirkung der am festesten gebundenen *K*-Elektronen bei weitem überwiegt.

2. Die *K*-Fluoreszenzausbeute beim Argon ist bei der verwendeten harten Röntgenstrahlung ($\lambda = 0{,}13$ ÅE.) die gleiche, wie sie P. Auger an weicherer Strahlung gefunden hat.

3. Die Photoemission zeigt bei $\lambda = 0{,}13$ ÅE. eine starke Asymmetrie; der mittlere Emissionswinkel liegt bei $\vartheta_0 = 73^0$ gegen die Strahlrichtung.

---

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**. S. 144. 1913.

2) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. **41**. S. 831. 1927.

3) Diese Prozentzahlen sind auf die *Gesamtzahl* aller Streuprozesse bzw. Absorptionsprozesse bezogen.

4. Für die Rückstoßelektronen in Argon wird die Verteilung der Anfangsrichtungen und Reichweiten bei $\lambda = 0{,}18$ ÅE. angegeben.

Dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik habe ich auch hier für die Gewährung von Mitteln zur Beschaffung von Apparaten zu danken; ferner ist das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet für die Überlassung der Hochspannungsanlage, die die Durchführung der vorliegenden Untersuchung ermöglichte.

München, Physikal. Institut der Universität, Mai 1927.

(Eingegangen 8. Juni 1927)

5. *Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen;* von W. v. Ignatowsky

(Erwiderung an Hrn. F. Kottler)

Unter diesem Titel erschien eine Erwiderung von Hrn. F. Kottler[1]) auf meine Arbeit in diesen Annalen[2]), was mich veranlaßt, ihm zu antworten. Da aber der Begriff eines schwarzen Körpers (im optischen Sinn) vorläufig noch unbestimmt ist und hierbei vieles noch von der jeweiligen Auffassung und Voraussetzung abhängt, so will ich mich bei meiner Entgegnung sehr kurz fassen.

In § 15 meiner Arbeit habe ich meine Auffassung eines schwarzen Schirmes dargelegt, wobei ich einen *unendlich dünnen ebenen Schirm* voraussetzte. Bei einem schwarzen Körper, bzw. Schirmen, die nicht in einer Ebene liegen, müssen eventuell andere Betrachtungen treten. Hierbei würden vielleicht die Überlegungen von Macdonald[3]) zu berücksichtigen sein.

Als Folge von § 15 ist nun auch § 12 meiner Arbeit anzusehen.

Es ist mir nicht klar, warum Hr. Kottler den Fall $\varphi_L = \pi$ ausschließt (S. 382). Denn hierbei gleitet die Welle längs der schwarzen Halbebene und wird deshalb in dieselbe eindringen, d. h. um die Kante biegen, wodurch also in diesem Fall eine Beugungserscheinung erzeugt wird.

1) F. Kottler: „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen". Ann. d. Phys. 81. S. 373. 1926.

2) W. v. Ignatowsky: „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen". Ann. d. Phys. 77. S. 589. 1925.

3) H. M. Macdonald: „The effect produced by an obstacle on train of electric waves". Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London. Ser. A. Vol. 212. S. 337. Vgl. auch H. Bateman: „Electrical and optical Wave-Motion". Cambridge 1915. S. 84—85. Nebenbei bemerkt ist dort ebenfalls als Folge der Macdonaldschen Überlegungen die Sommerfeldsche zweiwertige Lösung für die schwarze Halbebene angeführt.

Ferner ist augenscheinlich, daß z. B. bei einer Halbebene, in der Nähe derselben, der Zustand der Welle ein anderer sein wird, als bei Abwesenheit der Halbebene. Führen wir nun noch eine zweite schwarze Halbebene ein, so wirkt auf letztere eine andere einfallende Welle, als bei Abwesenheit der ersten Halbebene. Demnach kann man sich eben eine direkte Addition der Beugungserscheinungen nicht vorstellen.

Ohne auf weitere Stellen der Kottlerschen Erwiderung einzugehen, fasse ich mich kurz, indem ich alles in meiner Arbeit Gesagte auch jetzt noch vollkommen aufrecht erhalte. Desgleichen meine Erwiderung auf die Kritik von Hrn. Kottler meiner früheren Arbeiten. Hierzu möchte ich nur noch bemerken, daß auch Macdonald[1]) für vollkommene Leiter annimmt: „electric current distribution on the parts of the surface on wich waves are incident wich is double the electric current distribution that would produce the magnetic force tangential to the surface in the incident waves, a zero electric current distribution on the parts of the surface on wich no waves are incident, and a zero magnetic current distribution on all parts of the surface", was sich mit meinen früheren Arbeiten deckt.

Zum Schluß möchte ich noch einige Druckfehler in meiner oben zitierten Arbeit berichtigen:

Seite 603 Formel (16): x vor der Wurzel im Exponenten streichen.
„ 605 „ (9): $d\alpha$ statt dx.
„ 620 „ (6): $\frac{i\pi}{4}$ statt $\frac{i\pi}{\lambda}$.
„ 625 „ (15): $\frac{w_0}{2}$ statt $\frac{w_0}{r}$.
„ 633 „ (10): $\mathfrak{C}$ statt $\mathfrak{E}$.

Leningrad, Physikal. Institut d. Universität, im Mai 1927.

1) a. a. O. S. 301.

(Eingegangen 2. Mai 1927)

6. *Stromverdrängung in rechteckigen Leitern; von M. J. O. Strutt*

I. Einleitung

Der mathematische Vergleich elektrischer und mechanischer Vorgänge hat zu einer einfachen Auffassung der Erscheinungen in einem System von Wechselstromleitern geführt.

Man muß hierfür, nach dem Vorgange Maxwells[1]) einige besondere Funktionen einführen. Nennt man $i_1, i_2, i_3, \ldots i_n$ die Stromstärken in Stromzweigen eines Wechselstromsystems, wobei die Anzahl dieser Ströme derart gewählt sein muß, daß sie gerade hinreicht, den Strom in jedem Zweig zu bestimmen, so kann man eine Funktion Q von $i_1 \ldots i_n$ finden, welche die in dem Leitersystem dissipierte Wärme bestimmt. (Maxwells „dissipation function".) Weiter läßt man sich leiten von der Vorstellung, daß im elektromagnetischen Felde kinetische Energie anwesend ist. Diese kinetische Energie T bestimmt zusammen mit der potentiellen Energie U des elektrischen Feldes und der dissipierten Energie Q, die Verteilung eines Wechselstromes über ein Leitersystem durch eine Anzahl von Differentialgleichungen, analog denen von Lagrange für die Bewegung eines mechanischen Systems.[2])

Läßt man die magnetische Sättigung, sowie die Hysterese außer acht, so haben diese Gleichungen die Form:

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{\partial T}{\partial \dot{i}_1}\right) + \dfrac{\partial Q}{\partial \dot{i}_1} - \dfrac{\partial U}{\partial q_1} = 0, \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{\partial T}{\partial \dot{i}_n}\right) + \dfrac{\partial Q}{\partial \dot{i}_n} - \dfrac{\partial U}{\partial q_n} = 0. \end{cases}$$

Hierbei sind $q_1, q_2, \ldots q_n$ die Ladungen, welche in dem Leitersystem, z. B. in Kondensatoren, vorhanden sind.

1) J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. 1873. Vol. I, § 284 und Vol. II, § 568.

2) J. J. Thomson, Recent Researches, § 418; Lord Rayleigh, Scient. Papers, Vol. II. S. 475. 1886.

Jeden einzelnen Leiter kann man betrachten als eine große Zahl untereinander parallel geschalteter Leiter. Man kann die Verteilung eines Wechselstromes über den Querschnitt eines Leiters demnach angenähert bestimmen, indem man den Leiter in eine große Anzahl parallel geschalteter Leiter aufspaltet, wobei die Wechselstromverteilung über das so entstandene Leitersystem durch die Gleichungen (1) gegeben wird. Indem man den Querschnitt immer feiner unterteilt, kann man der wirklichen Stromverteilung immer näher kommen.[1]) Um diese jedoch exakt zu ermitteln, muß man unendlich viele Veränderliche i_n einführen.[2]) Das System von Differentialgleichungen (1) geht dabei über in die partiellen Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes.

Man kann die Verteilung eines Wechselstroms über einen Leiterquerschnitt betrachten als ein Variationsproblem, das hervorgeht aus dem Hamiltonschen Prinzip der Mechanik.

Nennen wir wieder T die kinetische, U die potentielle Energie des elektromagnetischen Feldes, während Q die pro Zeiteinheit dissipierte Joulesche Wärme (als Augenblickswert) bezeichnet, alles pro Volumeinheit gerechnet, so gilt das Hamiltonsche Prinzip in der Form

$$(2) \qquad \delta \int_V \int \int_{t_0}^{t_0+\tau} \left\{ \frac{\partial}{\partial t}(T-U) + Q \right\} \cdot dt \cdot dx \cdot dy \cdot dz = 0.$$

Das Volumintegral ist hierbei erstreckt über den ganzen Raum, in dem wir das elektromagnetische Feld betrachten, das Zeitintegral bei periodischen Vorgängen über die Schwingungszeit τ der Grundperiode.

Die Gleichung (2) kann umgeformt werden mit Hilfe der bereits von Maxwell gegebenen Ausdrücke für T, U und Q.

Wir betrachten nur das elektromagnetische Feld innerhalb eines geraden Leiters, dessen Länge wir groß gegenüber den Querschnittsabmessungen voraussetzen. Wir vernachlässigen den Verschiebungsstrom gegenüber dem Leitungsstrom.

---

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 14. S. 1. 1904.
2) R. v. Mises, Diff.- u. Integralgl. I. S. 405. 1925.

Durch diese Vernachlässigung verschwindet das Glied U unter dem Integral in Gleichung (2). Weiterhin setzen wir

$$\frac{\partial}{\partial z} = 0,$$

wobei die z-Achse mit der Leiterachse zusammenfällt. Hierdurch nehmen wir also an, daß die kleinste Wellenlänge der elektromagnetischen Schwingung im Äther groß ist gegenüber der Leiterlänge.

Bezeichnet man mit S die Leitungsstromdichte, mit ϱ den spezifischen elektrischen Widerstand, so ist

$$Q = \varrho \cdot S^2. \tag{3}$$

Bei Vernachlässigung der magnetischen Sättigung und der Hysterese erhält man T aus:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{\mu}{8\pi} \cdot H^2 \\ \text{und} \\ \iiint_V T \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \frac{\mu}{8\pi} \cdot \iiint_V H^2 \cdot dx\, dy\, dz, \end{array} \right. \tag{4}$$

wobei

μ = Permeabilität,
H = magnetische Feldstärke.

Wir benutzen weiter das Faradaysche Induktionsgesetz:

$$\operatorname{curl} \varrho \cdot S = -\frac{\mu}{c} \cdot \frac{\partial H}{\partial t},$$

wobei

c = Lichtgeschwindigkeit.

Es ist das Maßsystem von Gauss benutzt.

Wegen dem früher Vorausgesetzten vereinfacht sich das Induktionsgesetz zu:

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{c \cdot \varrho}{\mu} \cdot \frac{\partial S}{\partial y}; \quad \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{c \cdot \varrho}{\mu} \cdot \frac{\partial S}{\partial x}; \quad H_z = 0. \tag{5}$$

Hierbei ist angenommen, daß S nur eine z-Komponente besitzt. Wir setzen fest, daß alle elektromagnetischen Vektoren proportional $e^{i\omega t}$ sind, nehmen also einen einfach harmonischen Wechselstrom an mit der Kreisfrequenz ω.

Die Zeitintegration in Gleichung (2) gibt in diesem Falle nur einen konstanten Faktor, den wir wegstreichen können.

Weil S nur von x und y abhängt, betrachten wir in der Z-Richtung die Längeneinheit und integrieren über dx und dy. Mit Hilfe der Werte (3) und (5) schreibt sich die Gleichung (2), wenn wir unter dem Integral noch nach t differentiieren:

$$(6)\quad \delta \iint dx \cdot dy \cdot \left[\frac{i \cdot c^2 \cdot \varrho^2}{\omega \cdot \mu} \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 \right\} - \varrho \cdot S^2 \right] = 0 .$$

Die Lösung S dieses Variationsproblems hat noch bestimmten Randbedingungen zu genügen, die wir in der folgenden Weise erhalten.

Wir können den Leiter ausgespannt denken zwischen zwei Platten aus leitendem Material, auf die eine Wechselspannung wirkt. Längs des Leiters entsteht also ein longitudinales elektrisches Wechselfeld, das wir in der nahen Umgebung des Leiters, da die Wellenlänge im Äther groß ist gegenüber den Querschnittsabmessungen, homogen annehmen dürfen. Weil nun aber die tangentielle Komponente der elektrischen Feldstärke die Grenze zweier Medien stetig durchsetzt, ist die Feldstärke selber und auch die Stromdichte S längs des ganzen Umfanges des Leiterquerschnittes gleich groß. Dieser Randbedingung hat somit die Lösung von (6) zu genügen.

Die Lösung der Gleichung (6) kann man durch ein direktes Verfahren gewinnen, indem man aus gewissen Funktionen eine Folge konstruiert, welche nach der Lösung konvergiert.[1])

Praktisch kann man leicht für rechteckige, dreieckige und elliptische Gebiete eine Näherungslösung von (6) mit genügender Genauigkeit erhalten. In der vorliegenden Arbeit werden wir uns jedoch mit dem Problem der rechteckigen Begrenzung beschäftigen und für diesen Fall eine strenge Lösung suchen. Im vorhergehenden haben wir zwei Wege angegeben, mittels derer man die Stromverteilung in Leitern angenähert ermitteln kann.

Die Eulersche Differentialgleichung von (6) lautet[2])

$$(7)\quad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \omega \cdot i}{c^2 \cdot \varrho} \cdot S = \alpha^2 \cdot S .$$

Mit der Lösung dieser Differentialgleichung, mit der Randbedingung, daß S auf der Begrenzung eines rechteckigen Ge-

1) R. Courant-Hilbert, Methoden der math. Physik I. S. 157.
2) R. Courant-Hilbert, a. a. O., S. 172.

bietes einen konstanten Wert annimmt, werden wir uns im folgenden beschäftigen.

II. Lösung der Aufgabe

Eine Lösung der eben formulierten Aufgabe wurde angegeben von P. Debye.[1])

Es scheint jedoch sehr schwer zu sein, die strenge Richtigkeit der Debyeschen Lösung nachzuweisen, wie wir an anderer Stelle[2]) dargetan haben.

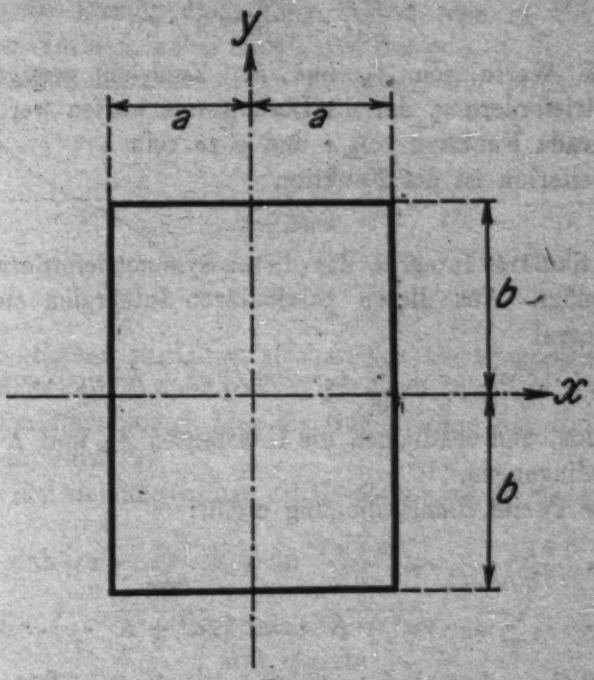


Fig. 1

Wir werden eine Lösung angeben, deren Richtigkeit sich leicht in aller Strenge nachweisen läßt, und die außerdem vor der Debyeschen Lösung den Vorteil aufweist, daß die in ihr auftretende Reihe schneller konvergiert als die Reihen, aus denen Debye seine Lösung aufbaut.

Die Lage des Achsenkreuzes und die Querschnittsabmessungen sind in Fig. 1 gezeichnet worden.

1) P. Debye, Ztschr. f. Math. u. Phys. 54. S. 418. 1907.
2) M. Strutt, Dissertation Delft 1927. S. 24.

Wir schreiben die Randbedingungen in der Form:

$$\frac{\partial s}{\partial x} = 0 \quad \text{für} \quad y = \pm b,$$

$$\frac{\partial s}{\partial y} = 0 \quad \text{für} \quad x = \pm a.$$

Der Ausdruck

$$A_K \cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + K^2} \cdot y\right) \cdot \cos Kx$$

bildet ein partikuläres Integral der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} = \alpha^2 \cdot s$$

für alle Werte von A_K und K. Zugleich genügt er der Symmetrieforderung, der die Lösung unterworfen werden muß, eine gerade Funktion von x und y zu sein.

Weiterhin ist die Funktion

$$\cosh \alpha x$$

ein partikuläres Integral, das dieser Symmetrieforderung ebenfalls genügt. Aus diesen partikulären Integralen stellen wir ein Integral

$$S = C \cdot \left[\cosh \alpha x + \sum_K A_K \cdot \cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + K^2} \cdot y\right) \cdot \cos Kx\right]$$

zusammen, und bestimmen die Konstanten A_K und K aus den Randbedingungen.

Die zweite Randbedingung ergibt:

$$0 = \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_{x = \pm a}$$

$$= C \cdot \left[\sum_K A_K \cdot \sqrt{\alpha^2 + K^2} \cdot \sinh\left(\sqrt{\alpha^2 + K^2} \cdot y\right) \cdot \cos Ka\right].$$

Diese Reihe verschwindet identisch durch die Wahl

$$K = \frac{2n+1}{2a}\pi, \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots .$$

Hierdurch erhält die Reihe in der x-Richtung die Periode $4a$.

Schreiben wir für die Koeffizienten der Glieder unter dem Summenzeichen weiterhin A_n, so wird die erste Randbedingung:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 = \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{y = \pm b} = C \cdot \Bigg[& \alpha \cdot \sinh \alpha x - \sum_n A_n \cdot \frac{2n+1}{2a} \\ & \cdot \pi \cdot \cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + \left(\frac{2n+1}{2a}\pi\right)^2} \cdot b\right) \cdot \sin \frac{2n+1}{2a} \pi x \Bigg] \cdot \end{aligned} \right.$$

Man kann den Ausdruck in eckigen Klammern zum Verschwinden bringen für jedes x, indem man $\sinh \alpha x$ entwickelt nach

$$\sin \frac{2n+1}{2a} \pi x .$$

Da die geraden Glieder dieser Entwicklung gleich Null sein müssen, hat die zu entwickelnde Funktion außerhalb des Intervalls

$$-a \leqq x \leqq +a,$$

das für die Lösung Bedeutung besitzt, den in Fig. 2 gezeichneten Verlauf, wobei die Punkte $x = \pm a, \pm 3a, \pm 5a \ldots$ Spiegelpunkte darstellen. Die Funktion, die durch die Ent-

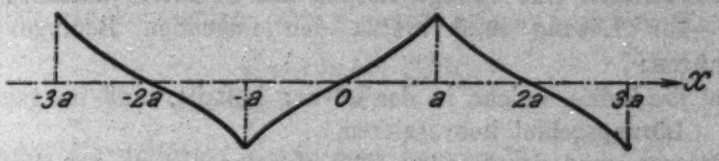


Fig. 2

wicklung gegeben wird, hat also an den Gebietsgrenzen keine Unstetigkeitsstelle, was von Wichtigkeit ist, da sonst das Gibbssche Phänomen[1]) hier die Summierung der Reihe sehr erschweren würde.[2])

Die Entwicklung selber erhält man nach Fourier:

$$\sinh \alpha x = \sum_0^\infty B_n \cdot \sin \frac{2n+1}{2a} \pi x,$$

$$B_n = \frac{2}{a} \cdot \int_0^a \sinh \alpha x \cdot \sin \frac{2n+1}{2a} \pi x \cdot dx,$$

$$B_n = \frac{2}{a} \cdot \frac{(-1)^n \cdot \alpha}{\alpha^2 + \left(\frac{2n+1}{2a}\pi\right)^2} \cdot \cosh \alpha a.$$

Indem man die B_n vergleicht mit den Faktoren, mit denen die $\sin \frac{2n+1}{2a} \pi x$ in der Reihe des Ausdrucks (1) multipliziert sind, erhält man

1) R. Courant-Hilbert, Methoden der math. Physik I. S. 93.

2) Diese Schwierigkeit tritt bei der Debyeschen Lösung wohl auf, vgl. Dissertation Delft 1927. S. 26.

$$A_n = \frac{2^2 \cdot a^2 \cdot (-1)^n \cdot \cosh a\,a}{(2n+1)\cdot\pi\cdot\left[a^2+\left(\frac{2n+1}{2a}\pi\right)^2\right]\cdot\cosh\left(\sqrt{a^2+\left(\frac{2n+1}{2a}\pi\right)^2}\cdot b\right)}.$$

Im folgenden werden wir zur Abkürzung wieder K statt $\frac{2n+1}{2a}\pi$ schreiben.

Wir haben nun alle Konstanten, die in der Lösung auftreten, bis auf den Faktor C bestimmt, den wir wegen des homogenen Charakters der Differentialgleichung vor die Lösung stellen können und der in einfacher Weise abhängt von dem Gesamtstrom, der den Leiter durchfließt.

Wir werden nun zeigen, daß der gefundene Ausdruck auch wirklich eine strenge Lösung des Problems darstellt.

Die Lösung muß hierzu den folgenden Bedingungen genügen:

a) die Reihe, welche in der Lösung auftritt, muß im ganzen Lösungsgebiet konvergieren,

b) man muß den zweiten Differentialquotienten von S nach x und y erhalten können, indem man die Reihe gliedweise zweimal differenziert.

c) der erste Differentialquotient von S nach x und y muß sich im ganzen Gebiet mit Einschluß des Randes ergeben durch einmalige gliedweise Differentiation der Reihe.

Wenn S der Bedingung c genügt, sind auch die Randbedingungen erfüllt.[1])

Die Reihe

$$(2)\quad \sum_0^\infty (-1)^n \cdot \frac{1}{(2n+1)\cdot(a^2+K^2)} \cdot \frac{\cosh\left(\sqrt{a^2+K^2}\cdot y\right)}{\cosh\left(\sqrt{a^2+K^2}\cdot b\right)} \cdot \cos Kx$$

ist im ganzen Lösungsgebiet konvergent, da sie hervorgeht aus der Multiplikation der Glieder der absolut konvergenten Reihe

$$\sum_0^\infty \left|\frac{1}{a^2+K^2}\right|$$

mit Zahlen, deren Modul stets kleiner als eins ist.

Wir beweisen, daß die Reihe der Bedingung b genügt, indem wir zeigen, daß die Reihen, die durch zweimalige glied-

1) Für viele nützliche Winke bei den Konvergenzbeweisen bin ich Hrn. Prof. Dr. H. Bremekamp in Delft zu großem Dank verpflichtet.

weise Differentiation der Reihe (2) hervorgehen, innerhalb des ganzen Gebietes uniform konvergieren. Wir führen dies aus für die Reihe, welche man erhält, indem man (2) zweimal gliedweise nach y differenziert. Diese Reihe lautet:

$$\sum_0^\infty (-1)^n \cdot \frac{1}{2n+1} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{\alpha^2+K^2}\cdot y)}{\cosh(\sqrt{\alpha^2+K^2}\cdot b)} \cdot \cos Kx,$$

und wir müssen die uniforme Konvergenz zeigen im Intervall

$$|y| < b.$$

Wenn $|y| < b$ ist, kann man eine Zahl b_1 zwischen $|y|$ und b bestimmen und in diesem Falle ist der Modul des n-ten Gliedes der Reihe kleiner als das n-te Glied der konvergenten Reihe von konstanten (von y unabhängigen) positiven Zahlen

$$\sum_0^\infty e^{-\frac{2n+1}{2a}\cdot\pi\cdot(b-b_1)},$$

woraus die uniforme Konvergenz hervorgeht.

Die Reihe, welche man erhält, indem man (2) zweimal nach x differenziert, kann man in der gleichen Weise behandeln.

Damit man die erste Ableitung von S auch auf dem Rande des Lösungsgebietes erhalten kann, indem man die Reihe gliedweise einmal differenziert, muß die hierdurch erhaltene Reihe im gesamten Gebiet mit Einschluß des Randes uniform konvergieren.

Wir wählen wieder die Reihe, die hervorgeht, indem man (2) gliedweise nach y differenziert. Die andern Fälle lassen sich in der gleichen Art behandeln.

Diese Reihe lautet

$$\sum_0^\infty (-1)^n \frac{1}{(2n+1)\sqrt{\alpha^2+K^2}} \cdot \frac{\sinh(\sqrt{\alpha^2+K^2}\cdot y)}{\cosh(\sqrt{\alpha^2+K^2}\cdot b)} \cdot \cos Kx.$$

Die Moduln der Glieder dieser Reihe sind für

$$|y| \leqq b,$$
$$|x| \leqq a$$

jedenfalls von einem gewissen Index n ab kleiner als die zugehörigen Glieder der konvergenten Reihe von positiven, konstanten Zahlen

$$\sum_{0}^{\infty} \frac{\pi}{2a(2n+1)^2},$$

aus welcher Bemerkung die uniforme Konvergenz hervorgeht.

Hiermit ist gezeigt, daß die Lösung streng richtig ist. Sie lautet

$$(3)\quad \left\{ S = C \cdot \left[\sum_{0}^{\infty} \frac{2^2 \cdot a^2 \cdot (-1)^n \cdot \cosh \alpha a}{(2n+1) \cdot \pi \cdot (a^2 + K^2)} \cdot \frac{\cosh\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot y\right)}{\cosh\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot b\right)} \cdot \cos Kx + \cosh \alpha x \right] \right.$$

Man wird bemerken, daß unsere Lösung unsymmetrisch gebaut ist in bezug auf x und y. Dies wird jedoch ausschließlich hervorgerufen durch die Wahl der partikulären Integrale, welche der Lösung zugrunde liegen. Man kann, indem man dieselben anders wählt, nämlich

$$A_K \cosh\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot x\right) \cdot \cos Ky \quad \text{und} \quad \cosh \alpha y,$$

eine Lösung konstruieren, welche der Lösung (3) vollkommen analog ist, jedoch mit Verwechslung von x und y, a und b. Sie lautet

$$C \cdot \left[\sum_{0}^{\infty} \frac{2 \cdot a^2 \cdot (-1)^n \cdot \cosh \alpha b}{(2n+1) \cdot \pi \cdot (a^2+K^2)} \cdot \frac{\cosh\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot x\right)}{\cosh\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot a\right)} \cdot \cos Ky + \cosh \alpha y \right],$$

mit

$$K = \frac{2n+1}{2b} \cdot \pi.$$

Für

$$x = \pm a$$

ergibt der Ausdruck (3)

$$C \cdot \cosh \alpha a.$$

Für $x = 0$ und $y = \pm b$ erhält man

$$C \cdot \left[\sum_{0}^{\infty} \frac{2^2 \cdot a^2 \cdot (-1)^n \cdot \cosh \alpha a}{(2n+1) \cdot \pi \cdot (a^2 + K^2)} + 1 \right].$$

Diese zwei Werte müssen untereinander gleich sein.

$$\cosh \alpha a = \cosh \alpha a \cdot \sum_{0}^{\infty} \frac{2^2 \cdot a^2 \cdot (-1)^n}{(2n+1) \cdot \pi \cdot (a^2 + K^2)} + 1.$$

Aus dieser Gleichung geht, wenn man αa durch x ersetzt, eine Entwicklung für den hyperbolischen Kosinus hervor, welche lautet

$$\cosh x = \frac{\frac{\pi}{4}}{\frac{\pi}{4} - \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{(2n+1)\cdot\left[1+\left(\frac{2n+1}{2x}\pi\right)^2\right]}} \tag{4}$$

Man kann leicht zeigen, daß die im Ausdruck (4) auftretende Reihe für alle Werte von x konvergiert.

Aus (4) lassen sich Entwicklungen ableiten für den hyperbolischen Sinus, die gewöhnlichen Sinus und Kosinus, für e^x und schließlich für die Zahl e.

Auf funktionentheoretischem Wege kann man (4) erhalten, indem man den Ausdruck

$$\frac{\pi}{4}\cdot\frac{\cosh z - 1}{\cosh z}$$

entwickelt nach seinen Polen mit Hilfe des Liouvilleschen Satzes.

Für

$$b \to \infty$$

geht aus (3) hervor

$$S = C\cdot\cosh\alpha x,$$

ein Ausdruck, der bekanntlich die Verteilung eines Wechselstromes über den Querschnitt eines plattenförmigen Leiters darstellt.

Man kann zeigen, daß (3) auch die Gestalt einer hydrostatisch belasteten Membran darstellt, deren Durchbiegung, wie an anderer Stelle[1]) gezeigt wurde, in einfacher Beziehung steht zu der örtlichen Stromdichte.

In Fig. 3 sind die Niveaulinien einer solchen Membran, die aus (3) berechnet wurden, gezeichnet. Aus dem Verlauf derselben kann man Schlüsse ziehen in bezug auf die Stromdichte an verschiedenen Stellen des Leiterquerschnittes.

III. Impedanz rechteckiger Leiter

Der einfachste Weg zur Berechnung der Impedanz pro Längeneinheit eines Leiters ist der, welcher sich ergibt aus dem Begriff der „induzierten elektromotorischen Kraft". Die

1) M. Strutt, Physica 1926. S. 364.

beiden anderen Methoden[1]), nämlich jene, welche beruht auf den Ausdrücken Maxwells für die Joulesche Wärme, bzw. für die magnetische Energie, und jene, welche hervorgeht aus

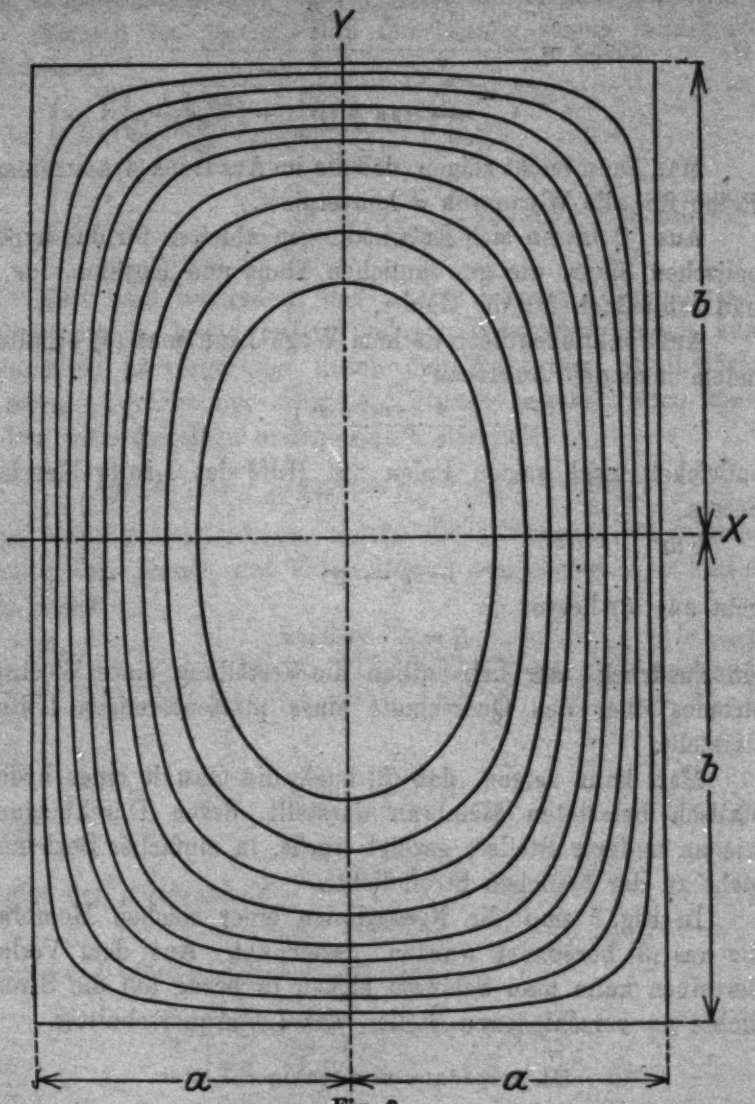


Fig. 3

dem Poyntingschen Theorem, sind im allgemeinen in der Ausführung umständlicher.

1) M. Strutt, Ann. d. Phys. 82. S. 605. 1927.

Die Amplitude des gesamten Stromes, der durch den Leiter fließt, sei I. Dann gilt:

$$I = \int_{-a}^{+a} dx \cdot \int_{-b}^{+b} dy \cdot S.$$

Zur Abkürzung schreiben wir:

$$\frac{2^2 \cdot a^2 \cdot \cosh \alpha a}{(2n+1) \cdot \pi \cdot \cosh\left(\sqrt{a^2 + K^2} \cdot b\right) \cdot (a^2 + K^2)} = A_n.$$

Man erhält sodann:

$$I = 4 \cdot C \cdot \int_0^b dy \cdot \int_0^a dx \cdot \sum_0^\infty (-1)^n \cdot \cosh\left(\sqrt{a^2 + K^2} \cdot y\right) \cdot \cos Kx$$

$$+ 4 \cdot C \cdot \int_0^b dy \cdot \int_0^a dx \cdot \cosh \alpha x,$$

oder

$$I = 4 \cdot C \cdot \left[\sum_0^\infty \frac{A_n}{K\sqrt{a^2 + K^2}} \cdot \sinh\left(\sqrt{a^2 + K^2} \cdot b\right) + \frac{b}{a} \cdot \sinh \alpha a \right].$$

Das Linienintegral der elektrischen Feldstärke ist, wenn wir die Längeneinheit des Leiters betrachten, gleich dem spezifischen Widerstand, multipliziert mit der Stromdichte an der Leiteroberfläche und auch gleich dem Gesamtstrom I, multipliziert mit der Impedanz pro Längeneinheit Z.

$$e = I \cdot Z = \varrho S_{ob.}.$$

Die Stromdichte an der Leiteroberfläche beträgt

$$S_{ob.} = C \cdot \cosh \alpha a.$$

Der Gleichstromwiderstand R_0 pro Längeneinheit des Leiters hat den Wert

$$R_0 = \frac{\varrho}{4 \cdot a \cdot b}.$$

Für das Linienintegral der elektrischen Feldstärke längs der Längeneinheit des Leiters erhält man somit bei Gleichstrom:

$$I \cdot R_0 = \frac{\varrho}{4 \cdot a \cdot b} \cdot I.$$

Man findet schließlich für das Verhältnis der Impedanz pro Längeneinheit zum Gleichstromwiderstand pro Längeneinheit

$$(1)\qquad \frac{Z}{R_0} = \frac{a \cdot b \cdot \cosh \alpha a}{\frac{b}{a} \cdot \sinh \alpha a + \sum_0^\infty \frac{1}{K\sqrt{a^2+K^2}} \cdot A_n \cdot \sinh\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot b\right)}$$

oder nach geringer Umformung

$$(1')\qquad \frac{Z}{R_0} = \alpha \cdot a \cdot b \cdot \left[b \cdot \operatorname{tgh} \alpha a + \sum_0^\infty \frac{2^3 \cdot a \cdot \operatorname{tgh}\left(\sqrt{a^2+K^2} \cdot b\right)}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \left[1 + \left(\frac{K}{a}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \right]^{-1}.$$

Zur Konvergenz der hierbei auftretenden Reihe bemerken wir folgendes. Der tgh im Zähler ist im vorliegenden Falle (da der reelle Teil des Argumentes dem imaginären immer überwiegt) nie viel größer als eins, absolut genommen. Für kleine Werte von αa steht im Nenner angenähert der Faktor $(2n+1)^5$, mit $n = 0, 1, 2 \ldots$. In diesem Falle ergibt also ein einziges Glied der Reihe bereits eine sehr große Genauigkeit. Für große Werte von αa ist die Konvergenz weniger schnell, aber doch mindestens so, daß man auch bei sehr großen αa mit 5 Gliedern eine Genauigkeit bis auf mehr als 1 Proz. erreicht.

Um die Formel (1') einer leichten numerischen Berechnung zugänglich zu machen, führen wir einige Hilfsgrößen ein.

$$(2)\qquad \alpha^2 = 2m_1^2 \cdot i = m^2 \cdot i,$$

$$(3)\qquad y = \frac{2n+1}{2 \cdot a \cdot m} \cdot \pi.$$

Hierdurch erhält man

$$\left[1 + \left(\frac{K}{\alpha}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} = (1 - i \cdot y^2)^{\frac{3}{2}}.$$

Wir setzen

$$\sqrt{1 - i \cdot y^2} = \beta - i\gamma,$$

mit

$$(4)\qquad \begin{cases} \beta = +\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1+y^4}}, \\ \gamma = +\sqrt{-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1+y^4}}. \end{cases}$$

Hieraus geht hervor

$$(1 - y^2 \cdot i)^{\frac{3}{2}} = (\beta - i\gamma)^3 = \beta_1 + i\gamma_1,$$

mit

$$(5)\qquad \begin{cases} \beta_1 = \beta^3 - 3 \cdot \beta \cdot \gamma^2, \\ \gamma_1 = \gamma^3 - 3 \cdot \beta^2 \cdot \gamma. \end{cases}$$

Für den tgh im Zähler kann man schreiben

$$\operatorname{tgh}\left(\sqrt{1 - i \cdot y^2} \cdot m_1 \cdot b\right)(1+i) = \operatorname{tgh}\{m_1 \cdot b \cdot (\beta_2 + i\gamma_2)\},$$

mit

$$\text{(6)} \qquad \begin{cases} \beta_2 = \beta + \gamma, \\ \gamma_2 = \beta - \gamma. \end{cases}$$

Alle Größen β und γ hängen ausschließlich ab von dem Index n und von dem Produkt $a\,m$.

Setzt man noch

$$\text{(7)} \qquad \begin{cases} b = p \cdot a, \\ p \geqq 1, \end{cases}$$

wobei a also stets die *kleinste* Rechteckseite bezeichnet, so erhält die Gleichung (1') die Form

$$\text{(8)} \qquad \frac{Z}{R_0} = \frac{(1+i)\cdot m_1 \cdot a}{\operatorname{tgh}\{(1+i)\,m_1 \cdot a\} + \sum_0^\infty \frac{2^3 \cdot \operatorname{tgh}[p \cdot m_1 \cdot a \cdot (\beta_2 + i\gamma_2)]}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot p \cdot (\beta_1 + i\gamma_1)}}.$$

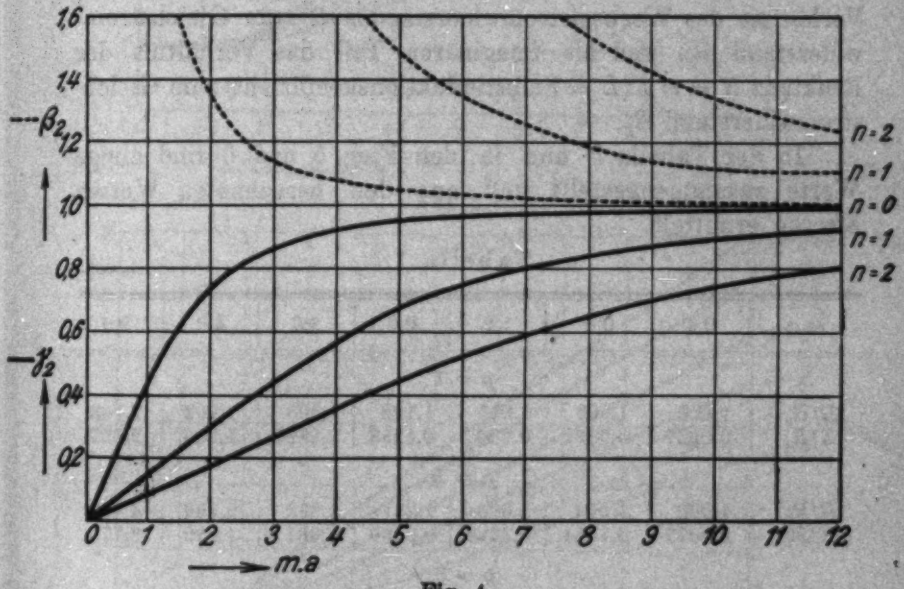


Fig. 4

Für die Auswertung von (8) wird man sich mit Vorteil bedienen von Tafeln für die Hyperbelfunktionen von komplexen Argumenten.[1]) Indessen kommt man auch mit einer Tafel der Hyperbelfunktionen mit reellen Argumenten[2]) aus, nur mit etwas mehr Arbeit.

1) A. E. Kennelly, Tables of complex hyperbolic Functions. 1924.
2) K. Hayashi, Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen. 1921.

In Fig. 4 sind Kurven gezeichnet für β_2 und γ_2 für variable $a\,m$ mit n als Parameter. Mit den aus diesen Kurven ermittelten Werten kann man gleich in die oben erwähnten Tafeln eingehen.

Für sehr hohe Leiter, also für große p, nähert sich der rechteckige Leiter immer mehr dem plattenförmigen Leiter. Man erhält aus der Formel (8) für $p \to \infty$

$$(9) \qquad \left(\frac{Z}{R_0}\right)_{p\to\infty} = \frac{(1+i)\cdot m_1 \cdot a}{\operatorname{tgh}\{(1+i)\cdot m_1 \cdot a\}} = \alpha\, a \cdot \coth \alpha\, a,$$

ein Ausdruck, der bekanntermaßen das Verhältnis $\frac{Z}{R_0}$ für plattenförmige Leiter mit der Dicke $2a$ darstellt.

Man kann die Formel (8) aufspalten in einen reellen und einen imaginären Teil, und findet dann als reellen Teil das Verhältnis des Wechselstromwiderstandes R zum Gleichstromwiderstand R_0, und als imaginären Teil das Verhältnis der Reaktanz $X = \omega L$ (L = Selbstinduktionskoeffizient) zum Gleichstromwiderstand R_0.

In der Tabelle 1 und in den Figg. 5 und 6 sind einige Werte zusammengestellt und aus den berechneten Werten Kurven ermittelt.

Tabelle 1

$m\,a$	0,4	0,8	1,2	2,0	3,0	4,0	8,0
			$p = 1$				
R/R_0	1,000	1,003	1,015	1,108	1,395	1,762	3,143
X/R_0	0,0227	0,0899	0,2007	0,5283	0,9890	1,389	2,827
			$p = 2$				
R/R_0	1,000	1,007	1,036	1,231	1,692	2,186	4,043
X/R_0	0,0372	0,1454	0,3228	0,8050	1,387	1,880	3,773
			$p = 3$				
R/R_0	1,000	1,009	1,044	1,274	1,826	2,410	4,567
X/R_0	0,0436	0,1722	0,3808	0,9478	1,627	2,184	4,356
			$p = 10$				
R/R_0	1,001	1,009	1,046	1,303	1,968	2,683	5,241
X/R_0	0,0503	0,1992	0,4420	1,119	1,946	2,594	5,145
			$p = \infty$				
R/R_0	1,002	1,022	1,115	1,300	2,821	4,243	5,656
X/R_0	0,0840	0,330	0,730	1,215	2,810	4,241	5,656
$m\,a$	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0	8,0

Man kann nun den Wechselstromwiderstand und die Reaktanz eines Leiters von quadratischem Querschnitt ($p = 1$) vergleichen mit denjenigen eines Leiters von kreisrundem Querschnitt.

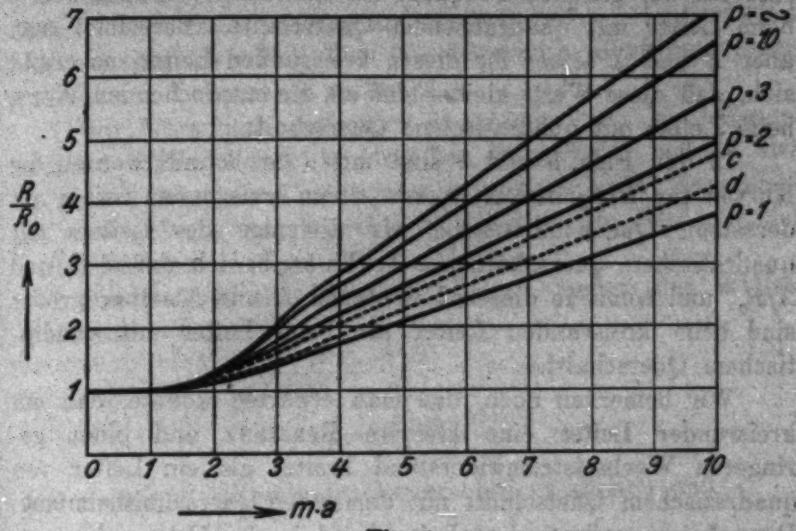


Fig. 5

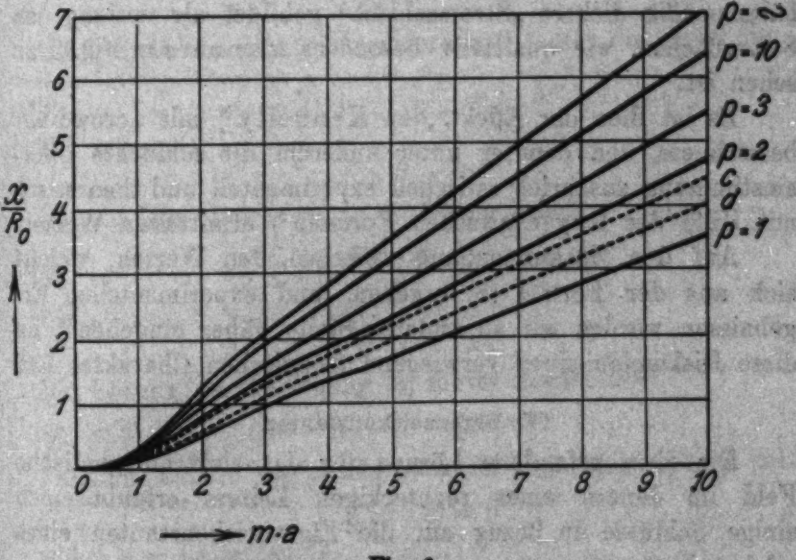


Fig. 6

In den Figg. 5 und 6 sind mit c bezeichnet worden die Kurven für $\frac{R}{R_0}$ bzw. $\frac{X}{R_0}$ eines kreisrunden Leiters mit dem-

selben Querschnittsumfang wie ein Leiter von quadratischem Querschnitt $p = 1$. Man sieht, daß $\frac{R}{R_0}$ und $\frac{X}{R_0}$ beide größer sind bei der gleichen Frequenz als die entsprechenden Werte beim Leiter mit quadratischem Querschnitt. Berechnet man aber R und X selber für diesen kreisrunden Leiter, so ergibt sich, daß diese Werte kleiner sind als die entprechenden Werte beim Leiter mit quadratischem Querschnitt.

In den Figg. 5 und 6 sind mit d bezeichnet worden die Kurven für R/R_0 bzw. X/R_0 von einem kreisrunden Leiter mit derselben Querschnittsfläche wie diejenige des Leiters mit quadratischem Querschnitt $p = 1$. Es ergibt sich, daß R/R_0 und X/R_0, und somit in diesem Falle auch R und X selber größer sind beim kreisrunden Leiter als beim Leiter mit quadratischem Querschnitt.

Wir bemerken noch, daß man erwarten konnte, daß ein kreisrunder Leiter eine kleinere Reaktanz und einen geringeren Wechselstromwiderstand besitzt als ein Leiter von quadratischem Querschnitt mit demselben Querschnittsumfang. Denn beim quadratischen Leiter wird in den Ecken eine verhältnismäßig dickere „Stromschicht" gebildet als entlang den Seitenflächen, wie qualitativ besonders klar an der Fig. 3 zu sehen ist.

Es ist dies der Effekt, den Kennelly[1]) mit „crowding" bezeichnete, und dem er unter anderem die schlechte Übereinstimmung zuschrieb zwischen experimentell und theoretisch mit Hilfe der Rayleighschen Formeln[2]) ermittelten Werten.

Auf den Zusammenhang zwischen den Werten, welche sich aus der Formel (8) ergeben, und experimentellen Ergebnissen werden wir an anderer Stelle näher eingehen[3]), da diese Diskussion einen vorwiegend technischen Charakter hat.

IV. Eigenzeitkonstanten

Die oben gefundene Lösung für das elektromagnetische Feld im Innern eines rechteckigen Leiters erlaubt noch einige Schlüsse in bezug auf die Eigenzeitkonstanten eines solchen Leiters.

1) A. E. Kennelly, Journal Franklin Inst. 182. S. 167. 1916.
2) Lord Rayleigh, Scient. Papers, Vol. II. S. 496. 1886.
3) Erscheint demnächst im Archiv für Elektrotechnik.

Der besseren Übersicht wegen erwähnen wir auch noch kurz den bereits von Lamb[1]) betrachteten Fall eines kreisrunden Leiters.

Man muß hierbei den Fall, daß die magnetischen Kraftlinien longitudinal in bezug auf die Leiterachse orientiert sind, unterscheiden vom Fall, daß die elektrischen Kraftlinien longitudinal zur Leiterachse verlaufen.

Wir betrachten den zuerst genannten Fall. Ein leitender massiver Zylinder von kreisrundem Querschnitt befinde sich in einem homogenen, stationären longitudinalen Magnetfeld. Es wird gefragt, was vorgeht, falls das äußere Feld plötzlich verschwindet.

Die magnetische Kraft im Leiter genügt der Wellengleichung

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 H}{\partial y^2} = \beta \cdot \dot{H}, \\ \beta = \dfrac{4 \cdot \pi \cdot \mu}{c^2 \cdot \varrho}. \end{cases}$$

Die Z-Achse fällt mit der Leiterachse zusammen und

$$\frac{\partial}{\partial z} = 0.$$

Auf Zylinderkoordinaten transformiert, lautet die Gleichung (1)

$$(2) \qquad \frac{d^2 H}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d H}{d r} = \beta \cdot \dot{H}.$$

Wir setzen

$$H = H_0 \cdot e^{-p \cdot t},$$

wodurch die Gleichung (2) die Form erhält:

$$(3) \qquad \frac{d^2 H_0}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d H_0}{d r} = - \vartheta^2 \cdot H_0,$$

mit

$$\vartheta^2 = p \cdot \beta.$$

Die Lösung der Gleichung (3) lautet bekanntlich

$$(4) \qquad H_0 = A \cdot I_0 (\vartheta r).$$

Falls das äußere Magnetfeld plötzlich verschwindet, muß gelten

$$(5) \qquad I_0 (\vartheta \cdot a) = 0,$$

wobei a = Leiterradius.

---

1) H. Lamb, Proc. Lond. Math. Soc. 15. S. 188. 1884; J. J. Thomson, Recent Researches, S. 352 und S. 357.

Der Gleichung (5) wird nur genügt von ganz bestimmten Werten ϑ, die hervorgehen aus den Nullstellen der Besselschen Funktion nullter Ordnung erster Art

$$I_0(x).$$

Nennt man diese Nullstellen x_ν, so gilt

$$(6)\quad \begin{cases} \vartheta_\nu = \dfrac{x_\nu}{a} \\ \text{und} \qquad p_\nu = \dfrac{x_\nu^2}{a^2 \cdot \beta}. \end{cases}$$

Diese diskreten Werte von p bilden ein „Spektrum". Man kann sie Eigenzeitkonstanten heißen.[1])

Für besondere Betrachtungen über den Verlauf der Wirbelströme im Innern des Leiters sei auf die früher zitierte Literatur hingewiesen.

Ist die elektrische Feldstärke longitudinal in bezug auf die Leiterachse, so kann man die obigen Betrachtungen wiederholen, nur mit Verwechslung der elektrischen und magnetischen Vektoren.

Zeichnet man[2]) für einen massiven Leiter von kreisrundem Querschnitt in einem longitudinalen magnetischen Wechselfeld die Joulesche und die magnetische Energie auf als Funktion der Größe

$$m \cdot a,$$

so ergibt sich, daß diese Kurven Anomalien zeigen an den Stellen, wo die Kreisfrequenz ω mit einer der Eigenzeitkonstanten p_ν zusammenfällt.

Auch für den Fall des longitudinalen elektrischen Feldes kann man zeigen, daß die Anomalien in den Kurven[3]) für R/R_0 und $\omega L/R_0$ sich an den Stellen befinden, wo ω zusammenfällt mit einer der Eigenzeitkonstanten p_ν.

Wir weisen insbesondere darauf hin, daß hier keine Rede sein kann von gewöhnlicher Resonanz, da die ersten Anomalien auftreten bei Frequenzen, welche sehr viel niedriger liegen als die kleinsten Frequenzen der elektromagnetischen Eigenschwingungen solcher Leiter.[4])

1) H. Lamb nennt sie „fundamental modes of decay".
2) M. Strutt, Ann. d. Phys. 82. S. 605. 1927.
3) E. Jahnke und F. Emde, Funktionstafeln. S. 146.
4) J. J. Thomson, Recent Researches. S. 344.

Für einen in einem longitudinalen magnetischen oder elektrischen Felde befindlichen plattenförmigen Leiter lassen sich die Eigenzeitkonstanten in der gleichen Weise, wie oben gezeigt wurde, ermitteln. Sie gehen hervor aus den Wurzeln der Gleichung

$$\cos x = 0.$$

Man sieht auch in diesem Falle, daß die in den Kurven [1]) für die Joulesche und magnetische Energie auftretenden Schwankungen sich an den gleichen Stellen befinden, wo die Kreisfrequenz mit einer Eigenzeitkonstante zusammenfällt (vgl. auch Figg. 5 und 6 die Kurven $p = \infty$).

Wir untersuchen zum Schluß die Eigenzeitkonstanten rechteckiger Leiter.

Setzt man wieder

$$H = H_0 \cdot e^{-pt},$$

und schreibt man für die Gleichung (1)

$$\frac{\partial^2 H_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_0}{\partial y^2} = \alpha^2 \cdot H_0 \tag{1'}$$

mit

$$\alpha^2 = -p \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu}{c^2 \cdot \varrho}, \tag{7}$$

so lautet nach unseren früheren Ausführungen die Lösung der Gleichung (1') mit der Randbedingung, daß H_0 auf dem Rande eines rechteckigen Gebietes konstant sei,

$$H_0 = C \cdot \Bigg[\cosh \alpha x + \sum_0^\infty (-1)^n \cdot \frac{2^2 \cdot \alpha^2}{(2n+1) \cdot \pi} \cdot \frac{\cosh \alpha a}{\alpha^2 + K_0^2} \cdot \frac{\cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + K_0^2} \cdot y\right)}{\cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + K_0^2} \cdot b\right)} \cdot \cos K x$$

$$+ \cosh \alpha y + \sum_0^\infty (-1)^n \cdot \frac{2^2 \cdot \alpha^2}{(2n+1) \cdot \pi} \cdot \frac{\cosh \alpha b}{\alpha^2 + K_1^2} \cdot \frac{\cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + K_1^2} \cdot x\right)}{\cosh\left(\sqrt{\alpha^2 + K_1^2} \cdot a\right)} \cdot \cos K y \Bigg],$$

mit

$$K_0 = \frac{2n+1}{2a} \pi \quad \text{und} \quad K_1 = \frac{2n+1}{2b} \pi.$$

---

1) F. Ollendorff, Hochfrequenztechnik. S. 101.

Auf dem Gebietsrande gilt

$$H_0 = C \cdot [\cosh \alpha a + \cosh \alpha b].$$

Verschwindet nun das äußere Magnetfeld plötzlich, so gilt

$$\cosh \alpha a + \cosh \alpha b = 0,$$

oder

$$\cos\left[p \cdot \frac{4\pi\mu}{\sigma^2 \cdot \varrho}\right]^{1/2} \cdot a + \cos\left[p \cdot \frac{4\pi\mu}{\sigma^2 \cdot \varrho}\right]^{1/2} \cdot b = 0. \tag{8}$$

Aus der Gleichung (8) gehen die Eigenzeitkonstanten p_ν hervor. Die Lösung von (8) findet am einfachsten graphisch statt.

Für den Fall, daß ein rechteckiger Leiter sich in einem longitudinalen elektrischen Felde befindet, erhält man die Eigenzeitkonstanten in ganz der gleichen Weise.

Für einen quadratischen Leiterquerschnitt ergibt (8):

$$\cos\left[p \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu}{\sigma^2 \cdot \varrho}\right]^{1/2} \cdot a = 0. \tag{8'}$$

Die Kurven für $p = 1$ in Figg. 5 und 6 lassen erkennen, daß an den Stellen, wo ω gleich p wird, geringe Anomalien auftreten. Eine genauere Diskussion der Figuren scheitert jedoch an dem Umstand, daß die Kurven aus der Extrapolation von nur wenigen berechneten Punkten erhalten sind, während für die genaue Bestimmung der Anomalien die Berechnung vieler Punkte notwendig ist. Formeln und Kurven für die magnetische und Joulesche Energie eines rechteckigen Leiters im longitudinalen magnetischen Wechselfeld werden wir in Kürze veröffentlichen.

Für die Anregung und Förderung dieser Arbeit bin ich Hrn. Prof. Dr. G. J. Elias in Delft zu großem Danke verpflichtet.

Eindhoven, 3. Juni 1927.

(Eingegangen 7. Juni 1927)

7. *Über die Elektronengeschwindigkeiten beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt*[1]; *von Franz Wolf*

Inhalt: I. Einleitung. 1. Aufgabe. 2. Literaturübersicht. — II. Die Versuchsanordnung. 1. Prinzipielles über die Methode. — 2. Die Anordnung im einzelnen: a) Meßeinrichtung. b) Magnetfelder. c) Die Legierung und ihre Behandlung. d) Die Optik. e) Geometrisches. f) Elektrometer. — III. Die Messungen und ihre Auswertung. — IV. Fehlerquellen und Korrekturen: 1. Reinheit des selektiven Effekts. 2. Reinheit des Lichts. 3. Kontaktpotentialdifferenz. 4. Winkel. 5. Einwirkung der Beschleunigungsspannung und des Abstandes *l*. 6. Sonstige Einflüsse. — V. Ergebnisse: 1. Gleichheit der Geschwindigkeiten. 2. Sekundäre Unterschiede. 3. Weitere Ergebnisse. — VI. Zusammenfassung.

I. Einleitung

1. Aufgabe

Das Wesen des selektiven lichtelektrischen Effektes ist bis heute noch wenig geklärt. Zwar scheint nach zahlreichen Arbeiten von Hallwachs und seinen Schülern[2]) sein Auftreten noch mehr als das des normalen Effekts an die Einwirkungen von Gasen auf die bestrahlte Metalloberfläche gebunden zu sein, wenn auch dieser Zusammenhang noch nicht als gesichert gelten kann.[3]) Andererseits kamen Hr. Pohl und seine Mitarbeiter zu der Auffassung[4]), daß der selektive Effekt überhaupt nicht an der Oberfläche des festen oder flüssigen Metalls selbst, sondern in einer darüber gelagerten dünnen Schicht stattfindet, in der das Metall nur in loser molekularer oder atomarer Verteilung auftritt, ähnlich den zweidimensionalen

1) Danziger Habilitationsschrift, eingereicht am 29. Januar 1927.

2) Vgl. z. B. G. Wiedmann, Jahrb. d. Rad. u. El. 19. S. 112. 1922.

3) Vgl. die gegenteiligen Ergebnisse von R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Ph. Ges. 16. S. 336. 1914 oder H. E. Ives, S. Dushmann und E. Karrer, Astrophys. Journ. 43. S. 9. 1916.

4) R. Pohl, Die Naturw. 14. S. 214. 1926.

Dampfschichten, die Volmer über der Oberfläche von Quecksilber- und anderen Kristallen hat nachweisen können.[1]) Am notwendigsten wäre zur Klärung des selektiven lichtelektrischen Effekts die Kenntnis der Energien oder der Geschwindigkeiten, mit denen die ausgelösten Elektronen das Metall verlassen. Doch gerade hierüber sind die Angaben der Literatur bis heute sehr spärlich und unbefriedigend. Die vorliegende Arbeit sucht diese Frage zu lösen für den Fall der flüssigen Kalium-Natriumlegierung. Sie bestimmt die Elektronenenergien beim selektiven lichtelektrischen Effekt an diesem Metall als Funktion der Frequenz des eingestrahlten Lichts und vergleicht sie mit denen des normalen Effekts.

Die Kenntnis der Abhängigkeit der Elektronenenergie hat im Falle des selektiven Effekts auch großes theoretisches Interesse, da sich hierüber noch heute zwei entgegengesetzte Voraussagen gegenüberstehen. Die ältere, klassische Behandlung der lichtelektrischen Vorgänge erwartet, daß sich beim selektiven Effekt die Energien, wenn man sie als Funktion der Frequenz aufträgt, um einen Maximalwert gruppieren, also den Charakter einer Resonanzkurve zeigen werden, ganz entsprechend der selektiven *Mengen*verteilung. Die Quantentheorie dagegen gibt die Elektronenenergie für normalen und selektiven Effekt ohne Unterschied an durch die Einsteinsche Gleichung: $e\,P = h\nu - A$, wonach man einfach einen linearen Anstieg der Energie mit der eingestrahlten Frequenz des Lichts zu erwarten hat, ohne Rücksicht auf die Selektivität der Mengenverteilung.

Eine experimentelle Untersuchung des Problems könnte demnach dazu dienen, zugunsten der einen oder anderen der angeführten Theorien zu entscheiden. Aber das Ziel dieser Arbeit soll nicht die Nachprüfung der Theorien sein. Sie will vielmehr — unabhängig von jeder theoretischen Annahme über die Ursache der lichtelektrischen Erscheinungen — einen rein experimentellen Beitrag zur Kenntnis des selektiven Effekts liefern. Es soll sich also um die Frage handeln, ob die Elektronenenergien beim normalen und selektiven Effekt in Abhängigkeit von der Schwingungszahl des erregenden Lichts miteinander übereinstimmen, oder, falls dies sich nicht be-

1) A. Volmer und J. Estermann, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 1. 1921; A. Volmer und G. Adhikari, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 170. 1925.

stätigt, welcher Art die Abhängigkeit beim selektiven Effekt sonst ist. Dieses Problem ist zweifellos auch an sich von großem Interesse, da man ja in der Menge der in beiden Fällen ausgelösten Elektronen eine ungeheuere Verschiedenheit beobachtet.

2. Literaturübersicht

Eine Übersicht über die Literatur zeigt nur wenige und nur mehr qualitative Versuche zur Bestimmung der Elektronenenergien beim selektiven lichtelektrischen Effekt:

a) Die Herren Elster und Geitel[1]) untersuchten 1909 das Potential, bis zu dem sich eine Fläche von Kalium-Natriumlegierung durch Elektronenverlust auflud, wenn spektral unzerlegtes, polarisiertes Licht einfiel, dessen elektrischer Vektor parallel oder senkrecht zur Einfallsebene orientiert war. Die hieraus folgenden Maximalgeschwindigkeiten der emittierten Elektronen zeigten sich in beiden Fällen als nahezu gleich. Durch Anlegen schwacher Magnetfelder an die lichtelektrische Zelle zwangen sie außerdem die langsameren Elektronen, teilweise zur bestrahlten Fläche zurückzukehren, und suchten sich so für beide Hauptlagen des polarisierten Lichts ein Bild von der Mengenverteilung auf verschiedene Geschwindigkeiten zu machen. Das Ergebnis, daß mehr langsame Elektronen beim selektiven Effekt austreten als beim normalen, bezogen auf gleiche Gesamtzahl, scheint bei der Einfachheit der Anordnung durchaus unsicher.

b) Eine Arbeit von Hrn. Wright[2]) behauptet 1911 bei Aluminium als bestrahltem Metall ein scharfes Maximum der Elektronengeschwindigkeit bei $\lambda = 217\,\mu\mu$. Da jedoch bei Aluminium überhaupt kein selektives Mengenmaximum beobachtet wurde, so klingt dieses Ergebnis höchst unwahrscheinlich. Es ist allem Anschein nach nur durch die zufällige Versuchsanordnung vorgetäuscht.[3])

c) Die Herren Millikan und Souder veröffentlichten 1916 eine Abhandlung: „Experimenteller Beweis für die wesent-

---

1) J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **10**. S. 457. 1909.

2) J. Wright, Phys. Rev. **33**. S. 43. 1911 oder Phys. Zeitschr. **12**. S. 338. 1911.

3) Vgl. R. Pohl und P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Sammlung Vieweg Nr. 1. S. 35.

liche Gleichheit des selektiven und des normalen Photoeffekts"[1]), die sich teils auf die bekannten grundlegenden Versuche Hrn. Millikans für den normalen Effekt[2]), teils auf einige ergänzende Messungen an der gleichen Apparatur stützt, und kommen zu folgendem Ergebnis:

Die Energie der emittierten Elektronen wird immer dargestellt durch die gewöhnliche Gleichung $\frac{1}{2} m v^2 = eP = h\nu - A$, gleichgültig, ob die auslösende Frequenz mit dem Maximum des selektiven Effekts übereinstimmt oder nicht.

Diese Aussage bezieht sich auf Messungen an *festem* Lithium und Natrium, deren reine Oberfläche jeweils im Versuchsraum selbst durch Schneiden mit einem magnetisch betätigten Messer hergestellt wird. Das spektral zerlegte Licht fällt senkrecht auf die empfindliche Fläche und ist nicht polarisiert. Unter diesen Umständen hätte an einer wirklich optisch spiegelnden Oberfläche, die die erste Vorbedingung für die einwandfreie Untersuchung des selektiven Effekts ist, überhaupt kein solcher auftreten dürfen. Daß er dennoch beobachtet wird, zeigt, daß die Versuchsbedingungen für das Problem nicht einwandfrei erfüllt sind.

Im einzelnen werden Gegenspannungskurven aufgenommen, die die Elektronenmengen angeben, welche bei Anlegen verzögernder Felder noch von einem Faradayschen Käfig aufgefangen werden. Diejenige Verzögerungsspannung, bei der die Menge der beobachteten Elektronen völlig verschwindet, ergibt dann die Energie der schnellsten, senkrecht aus der bestrahlten Fläche austretenden Elektronen. Für *diese* ist die Einsteinsche Gleichung nachgewiesen. Daß aber überhaupt mit den Elektronen des normalen Effekts auch solche des selektiven aus dem bestrahlten Metall austreten, wird nur aus den großen Mengen geschlossen, die bei *kleineren* Gegenfeldern noch zum Käfig gelangen. Bei den verschwindend kleinen Mengen größter Geschwindigkeit, um die es sich gerade handelt, scheint es unmöglich, auf diese Weise zu entscheiden, ob im Wellenlängengebiet des selektiven Effekts normale und selektive Elektronen zusammen oder nur normale allein wirksam sind. Es ist durchaus denkbar, daß die gemessenen schnellsten

1) R. A. Millikan und H. W. Souder, Proc. Nat. Ac. of Sc. U. S. A. 2. S. 19. 1916.

2) R. A. Millikan, Phys. Rev. 7. S. 335. 1916.

Elektronen überhaupt nur dem normalen Effekt entstammen, während alle selektiven Elektronen dann austreten würden mit kleineren Geschwindigkeiten, deren Abhängigkeit von der Wellenlänge sich gar nicht übersehen ließe. Die Versuche geben also im besten Fall für die Geschwindigkeit beim selektiven Effekt eine obere Grenze an.

d) Die Proceedings of the American Physical Society bringen einen Auszug über eine Untersuchung von Hrn. H. E. Ives: „Die Austrittsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt".[1]) In der Mitte einer evakuierten Glaskugel, deren Innenwand mit Kalium bedeckt ist, befindet sich ein poliertes Platinplättchen. Dies wird durch Erwärmen der Glaswände selbst mit Kalium bezogen und dann mit polarisiertem Licht verschiedener Schwingungsrichtung bestrahlt, so daß normaler und selektiver Effekt beobachtet werden können. Auch diese Arbeit benutzt die indirekte, elektrische Methode zur Geschwindigkeitsbestimmung. Aus Gegenspannungskurven ergibt sich, daß die selektiven Elektronen „um einen Bruchteil von 1 Volt" schneller sind als die des normalen Effekts. Wieweit Fehlerquellen vorhanden bzw. berücksichtigt sind, läßt sich nicht ersehen. Auch scheint überhaupt kein spektral zerlegtes Licht benutzt worden zu sein.

II. Die Versuchsanordnung

1. Prinzipielles über die Methode

Die Versuche streben in erster Linie einen *Vergleich* der Elektronengeschwindigkeiten beim normalen und selektiven Effekt an, in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz des Lichts. Da die Verhältnisse beim normalen Effekt im wesentlichen als bekannt angesehen werden dürfen, so wird dadurch die gestellte Aufgabe bereits gelöst. Immerhin sollen nebenbei aus den Messungen auch Absolutwerte abgeleitet werden, die aber keinerlei Anspruch auf große Genauigkeit erheben.

Die Elektronen werden hier durch spektral zerlegtes, polarisiertes Quecksilberbogenlicht an einer spiegelnden Oberfläche von flüssiger Kalium-Natriumlegierung ausgelöst. Daß

1) Phys. Rev. 21. S. 713. 1923.

man es beim Vergleich in den einzelnen Fällen, die sich äußerlich nur durch die Stellung des polarisierenden Nikols unterscheiden, tatsächlich einwandfrei mit Elektronen des normalen bzw. des selektiven Effekts zu tun hat, wird nach der Definition beider Effekte ausschließlich und unzweifelhaft bewiesen durch die ungeheuere Verschiedenheit der in beiden Fällen ausgelösten Mengen. Die Herstellung der Legierung hat sich daher weniger um die Frage größtmöglicher Reinheit, Gasfreiheit usw. zu kümmern, als vor allem eine Verschiedenheit der Elektronenmengen von derselben Größenordnung anzustreben, wie sie ursprünglich von den Herren Pohl und Pringsheim gemessen wurde.[1]) Daß dieses ungleiche Mengenverhältnis wirklich erreicht wurde, daß in den einzelnen Fällen also wirklich selektiver bzw. normaler Effekt in aller Schärfe vorlagen, zeigen die später hierüber gemachten Angaben (vgl. vor allem V. 1.).

Zur Messung der Geschwindigkeiten wird die zuerst von Hrn. Ramsauer[2]) quantitativ auf lichtelektrische Probleme angewandte Methode der Ablenkung der Elektronen auf Kreisbahnen mittels magnetischer Felder benutzt. Diese ist dem meist üblichen elektrischen Verfahren der Aufnahme von Gegenspannungskurven in vieler Beziehung überlegen. Denn abgesehen von sonstigen, oft unübersehbaren Mängeln liefert die elektrische Methode die ganze Geschwindigkeitsverteilung erst durch Differentiationen der Gegenspannungskurven, wodurch alle Unsicherheiten wesentlich vergrößert werden. Außerdem erhält man bei Arbeiten im homogenen elektrischen Feld, wie es auch von den Herren Millikan und Souder angewandt wird (vgl. I. 2. c), nur die Geschwindigkeitsverteilung der senkrechten Komponenten von Elektronen aller möglicher Austrittsrichtungen. Man kann überhaupt nur die Geschwindigkeit der schnellsten, senkrecht austretenden Elektronen fehlerfrei bestimmen. Im Falle des zentralen elektrischen Feldes, wie es Hr. Ives benutzt (vgl. I. 2. d), liefert das Verfahren zwar die Verteilung der wirklichen Geschwindigkeiten, doch beziehen sich diese auf alle möglichen Austrittsrichtungen. Die magnetische Methode ergibt hiergegen die Geschwindigkeiten un-

1) R. Pohl und P. Pringsheim, Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. 12. S. 215, 349, 682. 1910.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 961 u. 1121. 1914.

mittelbar, also ohne den unsicheren Zwischentritt der Differentiation, und benutzt außerdem nur Elektronen einer bestimmt angebbaren Austrittsrichtung, im Falle endlicher Spaltbreiten solche eines engen Winkelbereichs.

Die durch polarisiertes Licht bestimmter Frequenz an der Legierung ausgelösten Elektronen verlassen diese infolge eines die Anordnung senkrecht durchsetzenden homogenen Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ auf kreisförmigen Bahnen, deren Radien ϱ mit der linearen Austrittsgeschwindigkeit v wachsen nach der Beziehung:

$$\mathfrak{H}\varrho = \frac{mv}{e}. \qquad \left(\frac{e}{m} = \text{spezifische Ladung}\right)$$

Bei bestimmtem Magnetfeld gelangen nur Elektronen von bestimmter Geschwindigkeit durch das auf einem Kreis angeordnete System von drei Spalten zu dem Auffangekäfig und laden dadurch ein Elektrometer auf. Durch Variieren des Magnetfeldes lassen sich Elektronen anderer Geschwindigkeiten beobachten, und man erhält so die Verteilung der gesamten Elektronenmenge auf verschiedene Geschwindigkeiten. Sie zeigt im Falle der Alkalimetallegierung prinzipiell dieselbe Form, wie sie Hr. Ramsauer für andere, edlere Metalle fand[1]) (vgl. Figg. 5, 6), nämlich Gruppierung der Mengen nach Art einer Wahrscheinlichkeitskurve um einen Geschwindigkeitswert von größter Häufigkeit der Elektronenemissionen. Sie eignet sich daher vorzüglich zur Bestimmung dieser Geschwindigkeit, mit der die größte Elektronenmenge austritt. Dagegen läßt sich die Geschwindigkeit der schnellsten austretenden Elektronen mit der magnetischen Methode nur weniger gut erfassen, da die sehr kleinen Mengen dieser Elektronen möglicherweise durch Elektronenreflexionen an den Spaltkanten gefälscht werden. Wenn im folgenden von den durch Messungen bestimmten Geschwindigkeiten schlechthin die Rede ist, so sind darunter immer diejenigen aus den magnetischen Verteilungskurven gewonnenen der größten Elektronenhäufigkeit, und nicht die überhaupt auftretenden Maximalgeschwindigkeiten zu verstehen.

Zur Vergleichung der Elektronenenergien beider Effekte wird bei jeder der benutzten Quecksilberlinien stets eine Messung der Geschwindigkeit des normalen Effekts zeitlich vorher und

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 961. 1914.

nachher eingegrenzt durch je eine — wegen der größeren Elektronenmengen viel weniger schwierigere — Messung der selektiven Geschwindigkeit. Man bestimmt also, um den Vergleich sicherzustellen, die Geschwindigkeiten stets in dieser Aufeinanderfolge der Effekte: selektiv, normal, selektiv, und dasselbe wird nach Möglichkeit öfter wiederholt. Dieses Verfahren hat sich als unbedingt notwendig erwiesen wegen der zeitlichen Veränderlichkeit von Fehlerquellen.

2. Die Anordnung im einzelnen

a) *Meßeinrichtung.* Die eigentliche Meßeinrichtung (Fig. 1) besteht aus Messing. Das Kästchen K, das die Spalten 1, 2, 3

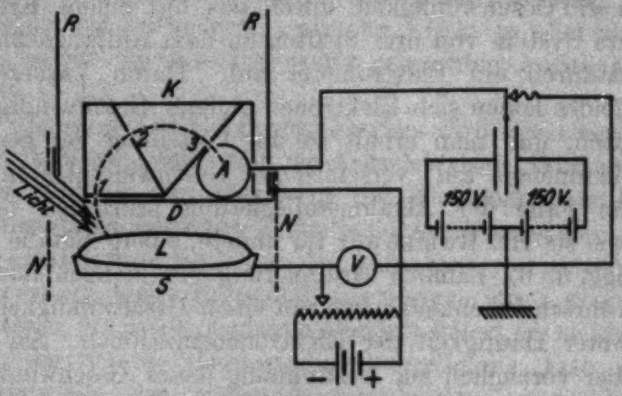


Fig. 1

und den Auffänger A enthält, ist eingesetzt in ein 54 mm weites Rohr R, das von unten her durch einen mit Spalt versehenen und einseitig abgeschrägten Deckel D abgeschlossen wird. Hierdurch entstehen drei — bis auf die Spalte und einige an unschädlichen Stellen angebrachte Löcher zum gründlichen Evakuieren — vollkommen abgeschlossene Räume, deren Wände die Elektronen verhindern, auf irgendeinem anderen als dem vorgeschriebenen Wege durch die Spalten zum Aufhänger gelangen. Der Radius des Kreises, auf dem die inneren Spaltkanten liegen, beträgt 18 mm, die an sich verstellbare Spaltbreite bleibt bei allen Versuchen 1,5 mm. Die Länge der Spalte ist 8,0 mm, die Dicke des Kästchens K in dieser Richtung 20 mm innen. Der Auffänger A wird gebildet durch ein 10 mm dickes und 12 mm langes, an den Enden ver-

schlossenes Röhrchen, das einen Spalt von etwas größeren Abmessungen als bei 1, 2, 3 besitzt und durch eine in statisch schützenden Röhren verlaufende Leitung mit dem Elektrometer in Verbindung steht. Die Isolation wird durch sorgfältig gereinigte Bernsteinstücke besorgt. Die Teile R, K, D sowie die Schutzröhre der Elektrometerleitung sind ständig geerdet.

Unterhalb des Deckels D ist, durch Bernstein isoliert, die Messingschale S angebracht, die zur Aufnahme der flüssigen Kalium-Natriumlegierung L dient. Ihr geerdetes Traggestell, das ebenfalls an dem Rohr R befestigt ist, wurde in der Abbildung weggelassen. Die Schale hat an der dem Spalt 1 zunächst gelegenen Stelle ihres Randes eine Einsenkung, deren Sohle tiefer liegt als der übrige Schalenrand, durch die also ein Teil der Legierung von der Schale abfließen kann, wenn man reichlich zugießt. Zum elektrostatischen Schutz gegen die Glaswand ist der Raum zwischen D und L bis auf Öffnungen zum Einlassen des Lichts und der Legierung von Messingdrahtnetz N umgeben, das gleichfalls geerdet ist.

Da die zwischen Legierung und Messing bestehende große Kontaktpotentialdifferenz verzögernd auf die Elektronen wirkt, so muß ständig eine entsprechende Beschleunigungsspannung zwischen S und D angelegt werden. Sie wird mittels einer Potentiometerschaltung reguliert und am Voltmeter V abgelesen. Um das Feld auch in der Nähe von Spalt 1 noch möglichst homogen zu machen, und um es nicht über diesen hinausgreifen zu lassen, ist die Spaltöffnung mit einem feinen Messingdrahtnetz überzogen.

b) *Magnetfelder.* Die ganze Meßeinrichtung der Fig. 1 wird während der Versuche senkrecht zur Bildebene von einem magnetischen Feld durchsetzt, das die Elektronenablenkung zu bewirken hat. Es wird erzeugt durch zwei mit mehreren Drahtlagen bewickelte, 3 cm langen Spulen vom Innendurchmesser 15 cm, die durch Messingstangen koaxial fest miteinander verbunden sind und die Glasapparatur zwischen sich einschließen (vgl. M_1, M_2 in der Fig. 2, die gegen Fig. 1 um 90° verdreht ist). Der Abstand zwischen den Spulen beträgt 13 cm. Die Eichung dieses Feldes geschah in bekannter Weise durch Vergleich mit dem Feld eines einfachen Kreises. Die beiden Spulen wurden hierzu im Innern des 62 cm großen

Drahtkreises koaxial zu diesem aufgestellt, und man beobachtete mittels Fernrohrs und Skala die Einstellung einer in der Mitte an einem Faden aufgehängten Magnetnadel durch Spiegelablesung. Wenn sich durch entgegengerichtete Ströme geeigneter Stärke beide Felder gerade aufhoben, so war mit dem berechenbaren Feld des einfachen Kreises auch sofort das der Spule gegeben. Es fand sich so aus zahlreichen Messungen als Konstante des Spulenfeldes der Wert 6,468 Gauss/Amp. Die Homogenität des Feldes wurde auf die gleiche Weise geprüft und erwies sich innerhalb des von der Meßanordnung geforderten Bereichs als völlig ausreichend.

Schließlich wird der Einfluß des erdmagnetischen Feldes ausgeschaltet durch einen die ganze übrige Anordnung umgebenden Drahtkreis von 50 Windungen, dessen Ebene senkrecht auf der Richtung der erdmagnetischen Totalintensität steht. Der nötige Strom wurde berechnet und durch das Labilwerden einer Magnetnadel nachgeprüft.

c) *Die Legierung und ihre Behandlung.* Aus ersten Versuchen ergab sich, daß — entgegen den elektrischen Methoden — die hier in schmalem Bündel in die Meßeinrichtung eintretende Elektronenintensität an sich außerordentlich gering wird, besonders im Falle des normalen Effekts, und daß außerdem die lichtelektrische Empfindlichkeit der Legierung, nachdem diese frisch eingefüllt ist, sehr rasch abnimmt infolge der Einwirkung von Gasresten, die sich ständig von den zahlreichen Metallteilen und aus dem Legierungsvorrat loslösen. Ein Ausglühen der Metallteile im Vakuum ist wegen der Kompliziertheit der Anordnung nicht möglich. Der Kernpunkt der ganzen Technik der Arbeit besteht demnach darin, überhaupt eine möglichst große lichtelektrische Anfangsempfindlichkeit zu erzielen und dann auch trotz sich loslösender Gasreste die Empfindlichkeitsabnahme nach Möglichkeit zu verringern. Außerdem mußte das ganze Verfahren an sich auf große Meßgeschwindigkeit zugeschnitten werden, um durch die schließlich immer noch vorhandene Inkonstanz der Empfindlichkeit keine groben Fehler in die Beobachtungen zu bringen.

Aus vielen Versuchen ergab sich folgender zweckmäßigster Weg zur Herstellung und Handhabung der Legierung: Diese wird nicht mehr wie ursprünglich bei den Herren Elster und

Geitel[1]) oder nach dem erweiterten Verfahren von Hrn. Dember[2]) von Fall zu Fall neu hergestellt in Gefäßen, die mit dem Meßraum unmittelbar in Verbindung stehen, sondern es erwies sich als zweckmäßiger, zunächst von Zeit zu Zeit einen größeren Vorrat an Legierung in einer einfachen besonderen Anordnung zu bereiten, und dann erst kleinere Mengen dieses schon vorgereinigten Metalls nach Bedarf in die Apparatur selbst einzuführen. Hierdurch entstehen zwei große Vorteile, erstens der, daß die groben Verunreinigungen, die käuflichen Metallen anhaften, vor allem organische Dämpfe, der Meßanordnung fernbleiben, wodurch die Metall- und Glasteile reingehalten werden. Bei den Versuchen selbst zeigt sich infolgedessen eine geringere lichtelektrische Empfindlichkeitsabnahme, weil weniger Verunreinigungen aus der Umgebung wieder abdampfen und die bestrahlte Fläche angreifen können. Zweitens hat man den Vorteil, bei einer ganzen Reihe von Versuchen mit einer Legierung von genau gleicher Zusammensetzung arbeiten zu können, was bei ihrer Einzelherstellung nie zu erreichen ist.

Die erste Bereitung des Legierungsvorrats geschieht in Glaskugeln von 10 bis 12 cm Durchmesser, die immer mit zwei Röhrenansätzen versehen sind. Der eine wird provisorisch mit einer Gaedeschen Stahlpumpe verbunden durch Gummischläuche, zwischen die noch zum Schutz der Pumpe gegen Metalldämpfe eine Eiskühlung eingeschaltet ist. Der andere, bedeutend weitere Ansatz dient zum Einfüllen der rohen Metallstücke. Da die von Kahlbaum bezogenen K- und Na-Stangen unter dem leichtflüchtigen Petroläther aufbewahrt werden, genügt kurzes Trocknenlassen an der Luft, ohne daß man besonders sorgfältige Reinigung durch Schaben und Waschen mit Benzin vorzunehmen braucht. Das Gewicht von K und Na wird wie üblich im Verhältnis der Atomgewichte, d. h. ungefähr wie 2 : 1 bemessen. Ist die Kugel gut angefüllt, so wird der weite Ansatz zugeschmolzen und die Legierung in der üblichen Weise im Vakuum unter Erwärmen mittels Bunsenbrenners hergestellt. Das Wesentliche des Verfahrens liegt darin, die Legierung danach noch längere Zeit hindurch unter ständigem Pumpen warm zu halten und öfter aufzukochen,

1) J. Elster und H. Geitel, Pogg. Ann. **43**. S. 225. 1891.
2) H. Dember, Ann. d. Phys. **20**. S. 379. 1906.

bis sie von organischen Dämpfen innerlich möglichst befreit ist. Nach dem Erkalten läßt man Luft ein, die blanke Legierung wird rasch in einen reinen Erlenmeyer übergegossen und unter dünner Petroläthersschicht aufbewahrt, während alle Oxydhäute und viel organischer Schmutz in der Schmelzkugel zurückbleiben. Für kürzere Zeit läßt sich die Legierung übrigens noch vorteilhafter als von neuem unter Petroläther einfach trocken in gut verkorkten Glasgefäßen mit möglichst kleinem Luftraum aufbewahren.

Nebenbei sei bemerkt, daß von einer Destillation der Legierung im Vakuum und nachträglicher Überführung in die Versuchsanordnung unter Ausschluß der Luft in abgeschmolzenen Gefäßen, die dann im Vakuum zertrümmert werden müssen, nach anfänglichen Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen wurde. Denn diese von Engländern öfter angewandte Methode[1]) würde die ganze Anordnung weiter kompliziert und die an sich schon vorhandene Gefährlichkeit der Prozeduren mit so großen Metallmengen noch gesteigert haben.

Zur Einführung der Legierung in die Meßanordnung dient die in Fig. 2 wiedergegebene Glasaparatur. Die für einen Beobachtungssatz notwendige Menge wird aus dem schon gereinigten Vorrat nach vorübergehendem sorgfältigem Entfernen der Petroläther-Schutzschicht übergossen in die Kugel k von 6—7 cm Durchmesser, wonach man rasch den Hals bei a zuschmilzt. Zur Entfernung der letzten Spuren von Petroläther wird nun zunächst, um die Meßeinrichtung nicht zu verschmutzen, durch eine besondere, bei w angelegte Schlauchleitung mittels Wasserstrahlpumpe evakuiert und einige Zeit bis zu leichtem Sieden erhitzt. Eine dünne weiße Haut, die die Legierung inzwischen wieder bezogen hat, ist hierbei leicht zu entfernen, da sie bei dem geringen Druck schon bei leichtem Erwärmen rasch auf die kalten Teile der Kugel übersublimiert. Nach Erkalten der Legierung schmilzt man auch den Ansatz w ab, und nun kann das Auspumpen auf Hochvakuum mittels einer Hanff & Buestschen Quarzpumpe auf dem Wege über die Apparatur selbst beginnen, ohne daß man noch eine wesentliche Verschmutzung des Meßraumes durch Petroläther oder Metalldämpfe zu befürchten hat.

1) Phil. Mag. 50. S. 423. 1925; Phys. Rev. 28. S. 208. 1926.

Die Überführung der Legierung in die Messingschale S der Meßeinrichtung geschieht dadurch, daß man k für kurze Zeit um den 12 cm vom Versuchsraum entfernten Fettschliff s_1 um nahezu 180° dreht. Dabei hat die Legierung sicherheitshalber noch zur letzten Entfernung von Schmutz drei hintereinander geschaltete Elster-Geiteltrichter[1]) t von je 2,5 mm Öffnung zu durchfließen und tritt schließlich durch das in den Schliff koaxial eingeschmolzene Rohr s in den Meßraum ein.

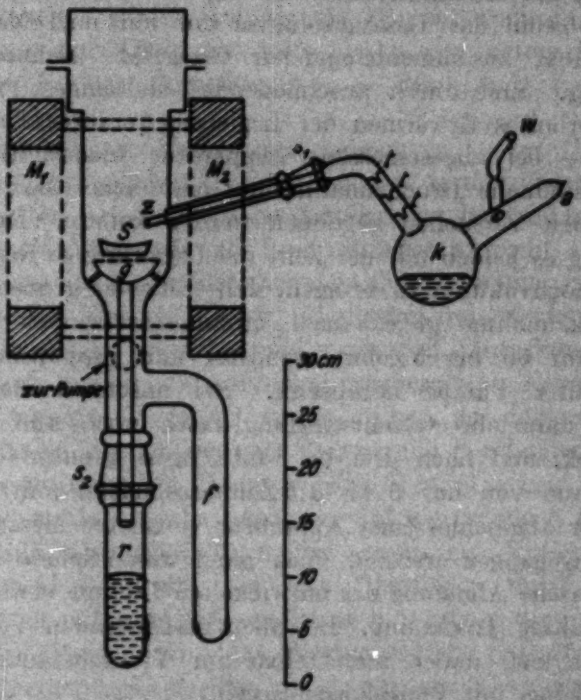


Fig. 2

Für die Dauer der lichtelektrischen Empfindlichkeit der auf diese Weise erzeugten Metallspiegelflächen ist, abgesehen von allen angegebenen Einzelheiten, in hohem Maße auch die Schnelligkeit und Reinlichkeit maßgebend, mit der sämtliche Manipulationen bis zur Fertigstellung der Legierung im Hochvakuum durchgeführt werden. Die großen Legierungsmengen, die hier immer in den Apparat eingebracht werden, zeigen

1) J. Elster und H. Geitel, Pogg. Ann. 43. S. 225. 1891.

nämlich an sich stets eine mehr oder weniger große, recht unerwünschte Gas- und Dampfentwicklung. Um diese zu messen, wird die Pumpe, die während der eigentlichen Versuche natürlich immer arbeitet, vorübergehend abgestellt, und man bestimmt die Druckzunahme, die sich innerhalb einer Stunde in dem sich selbst überlassenen Meßraum einstellt. Ein Mac-Leod-Manometer zeigte bei den ersten, auf einfachstem Weg und mit wenig Sorgfalt hergestellten Füllungen auf diese Weise bis zu 250 Zehntausendstel mm Hg Druckzunahme pro Stunde an, obwohl das Gesamtvolumen der mit dem Meßraum unmittelbar zusammenhängenden Glasgefäße nahezu 2000 cm^3 betrug. Erst durch anschließendes vieltägiges Pumpen und wiederholtes Erwärmen der Legierung in ihrer Kugel *k* sank die — bei abgeschlossener Apparatur wiederholt gemessene — stündliche Druckzunahme auf ein solches Maß herab, daß mit den Versuchen begonnen werden konnte. Durch Übung gelang es jedoch mit der Zeit, die Legierung so rasch und rein ins Hochvakuum zu bringen, daß trotz der großen Menge die Druckzunahme gleich nach Zusammensetzen der Apparatur bis auf 50 bis 5 Zehntausendstel mm pro Stunde bei abgestellter Pumpe herabsank. Bei anschließendem Pumpen ging dann die Gasentwicklung rasch noch sehr viel weiter zurück, und nach drei bis fünf Tagen konnte — bei einem Zustrom von nur 5 bis 1,5 Zehntausendstel mm pro Stunde in der abgeschlossenen Apparatur — an die Messungen selbst herangegangen werden. Von ganz wesentlichem Einfluß auf die rasche Abnahme der entwickelten Dämpfe erwies sich auch sorgfältige Trocknung. Bei allen maßgebenden Versuchen befindet sich daher unmittelbar im Versuchsraum selbst ein Schälchen mit Phosphorpentoxyd.

Auch die anfängliche Reinheit der Versuchsgefäße und der ausgedehnten Metallapparatur spielt natürlich für die Dauer der lichtelektrischen Empfindlichkeit eine große Rolle. Daher wurden vor jedem Versuch sämtliche Metallteile der Meßeinrichtung sorgfältig mit sauberem Schmirgelpapier frisch geputzt und danach möglichst nicht mehr mit den Fingern berührt. Die Glasgefäße wurden häufig mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Ferner ist zum Schutz der Legierungsfläche gegen die sehr stürmisch angreifenden Quecksilberdämpfe in die Pumpenleitung eine an der Innenwand mit Kalium be-

zogene Falle eingeschaltet[1]), die die Versuchsanordnung ständig von Mac-Leod und Pumpe trennt und während der Messungen überdies teilweise in flüssige Luft taucht. Die Fettdämpfe einiger unvermeidlicher Schliffe werden in dem Kühlansatz *f* (Fig. 2) ebenfalls durch flüssige Luft kondensiert. Die Schliffe sind übrigens von vornherein möglichst entfernt von der lichtempfindlichen Fläche angebracht und werden immer nur auf ihrer Außenhälfte gefettet, so daß wenig Dampf ins Vakuum dringen kann. Bei allen wirklichen Geschwindigkeitsmessungen arbeitet, wie schon gesagt, ständig die Pumpe, wodurch man zusammen mit den Kühlungen stets bis zu sehr gutem Klebvakuum des — der Pumpe nahen — Mac-Leods gelangt ($< 10^{-6}$ mm Hg).

Trotz aller dieser Maßnahmen gelingt es — im Gegensatz zu den gewöhnlichen Photozellen, die kaum überhaupt Metall enthalten — nicht, eine brauchbare lichtelektrische Empfindlichkeit über mehr als 2—4 Stunden aufrecht zu erhalten, weil die in den zahlreichen Metallteilen immer okkludierten Gasreste, die im Vakuum langsam frei werden, die bestrahlte Oberfläche angreifen und verderben. Um daher die in einwöchiger Arbeit zur Messung vorbereitete Apparatur nicht nach wenigen Stunden wieder öffnen zu müssen, ist folgende einfache Einrichtung zur Erneuerung der Legierungsoberfläche getroffen: Die Kugel *k* (Fig. 2) wird erneut nach oben gedreht, so daß frische Legierung auf die Schale *S* fließt. Ein Überschuß läuft über die früher angegebene Einsenkung im Schalenrand ab, reißt die alte Oberfläche unter dem Spalt 1 (Fig. 1) mit sich und schafft so eine neue, wieder gut empfindliche Fläche. Um das Versuchsgefäß reinzuhalten, wird die abtropfende Legierung von einem leicht herausnehmbaren Glastrichter *g* aufgefangen und in den durch Schliff s_2 angesetzten Rohrstutzen *r* geleitet; woraus man sie nach Abschluß der Versuche wieder entnehmen und von neuem verwenden kann. Auf diese Weise lassen sich mittels eines genügenden Vorrats in *k* sechs bis acht neue Flächen von völlig spiegelnder, lichtelektrisch hochempfindlicher Legierung herstellen, die eine ein- bis zweitägige Meßperiode ermöglichen. Auf mehr als zwei Tage ließen sich die Versuche nie ausdehnen,

1) Quantitatives hierüber vgl. Hughes und Poindexter, Phil. Mag. 50. S. 423. 1925.

da die durch die Nähe der gasabgebenden Metalle verdorbene Oberflächenhaut während der zweiten Nacht bereits so dicht wird, daß sie sich durch neues Übergießen am dritten Morgen nicht mehr mitreißen läßt. Man erkennt dann schon mit dem Auge eine deutliche Trübung des Spiegels, und bald entstehen sogar kleine Fältchen am Rand der Oberfläche ähnlich denen, die sich in der oxydierten Haut auf flüssig gemachtem Blei ausbilden.

d) *Die Optik.* Da es sich nur um das Wellenlängengebiet des selektiven Effekts von Kalium-Natriumlegierung handelt, genügt die Anwendung gewöhnlicher Glasoptik. Im übrigen ist auch hier möglichst auf die Erreichung genügend großer Intensitäten geachtet.

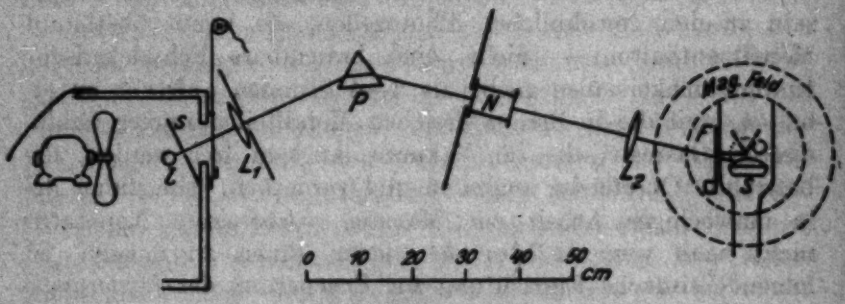


Fig. 3

Nur die vier hellsten Linien des Quecksilberspektrums von $\lambda = 546$, 436, 405 und 365 $\mu\mu$ bzw. den Schwingungszahlen $\nu = 549$, 688, 741 und $822 \cdot 10^{12}$ 1/sec können benutzt werden. Zudem brennt die Quecksilberlampe von Heraeus für 80 Volt und normal 3,5 Amp. mit doppelter Belastung, also 7 Amp., was durch Kühlung mittels eines Ventilators möglich wird[1]) (vgl. Fig. 3, die wieder in die Ebene von Fig. 1 fällt). Der Kasten, in dem die Lampe brennt, ist zu diesem Zweck mit geeigneten abgeblendeten Löchern versehen. Außerdem trägt er an der Vorderseite eine durch Schnurzug zu öffnende Klappe, durch die das Licht seinen Weg zur Vakuumapparatur antritt. Noch innerhalb des Kastens beleuchtet die Quecksilberlampe l in etwa 30 mm Entfernung einen 13 mm langen Spalt s, dessen Breite stets den großen Betrag von 1,8 mm

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926.

behält. Das von ihm ausgehende Licht wird durch eine Konvexlinse L_1 parallel gemacht, in einem 60°-Prisma P spektral zerlegt und gleich dahinter durch ein großes Nikolsches Prisma N von 30 mm Nutzöffnung, das genau in die beiden erforderlichen, um 90° verdrehten Stellungen gebracht werden kann, polarisiert. Schließlich vereinigt eine zweite Linse L_2 die Strahlen wieder und entwirft das Spektrum auf einem unmittelbar vor der Glaswand des Versuchsraumes angebrachten Fluoreszenzschirm F, der in geeigneter Höhe mit einem Spalt versehen ist, um eine von den Linien ins Vakuum auf die Legierungsfläche auffallen zu lassen. Die Auswahl zwischen den Linien für die Messungen geschieht durch Höher- oder Tieferstellen der Linse L_2.

Mit einer kleineren als der angegebenen Spaltbreite von s zu arbeiten, erwies sich als unmöglich, da die Elektronenintensität dann allzu klein ausfällt. Aus dem gleichen Grunde ist auch nicht daran zu denken, einen Monochromator oder mit dem einfachen Prisma noch besondere Filter zur Homogenisierung des Lichts zu verwenden. Immerhin liegen die Linien auf F trotz der großen Spaltbreite von s noch weit genug auseinander, um ohne gegenseitige Überdeckung einzeln verwandt werden zu können. Die Gesamtausdehnung des benutzten Spektrums von $\lambda = 546$ bis 365 $\mu\mu$ beträgt auf dem Schirm F etwa 19 mm. Gegen direktes oder auf unerwünschten Wegen reflektiertes Quecksilberlicht wird die Meßanordnung durch große Blendschirme in den Ebenen von s, L_1 und N geschützt. Außerdem ist natürlich Vorsorge gegen alles sonstige falsche Licht getroffen. Übrigens ermöglichen die Geschwindigkeitsmessungen selbst, das Mitwirken falschen Lichts nachzuweisen, wie bei einem Meßbeispiel der grünen Linie unter IV. 2 gezeigt wird.

e) *Geometrisches.* Durch die endliche Ausdehnung der Spalte 1, 2, 3 (Fig. 1) wird die wahre Form der Geschwindigkeitsverteilungskurven etwas gefälscht, doch sind nach den Untersuchungen von Hrn. Ramsauer[1]) im vorliegenden Fall die Abweichungen von der idealen Form bei der Spaltausdehnung Null so geringfügig, daß sie innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen und daher völlig vernachlässigt

1) C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 5. Abhandl. 19. 1914. Kürzer auch Ann. d. Phys. 45. S. 961. 1914.

werden können, selbst wenn wir dazu übergehen, angenäherte Absolutwerte der Geschwindigkeiten abzuleiten. Bei dem Hauptziel der Arbeit, der Vergleichung der Geschwindigkeiten des normalen und des selektiven Effekts, sind die Abweichungen überhaupt belanglos, da die Messungen in beiden Fällen nur unter völlig gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt zu sein brauchen, um schon einen bindenden Vergleich zu ermöglichen (vgl. IV. Ende). Wir legen daher nach den Schlüssen Hrn. Ramsauers ohne wesentlichen Fehler allen Geschwindigkeitsberechnungen den mittleren durch die Spaltöffnungen definierten Kreisradius von 13,75 mm zugrunde.

In dem Raum zwischen Legierung L (Fig. 1) und dem Spalt 1 weichen die Elektronenbahnen mehr oder weniger von Kreisen ab, da ja zur Überwindung der verzögernd wirkenden Kontaktpotentialdifferenz K zwischen Legierung und Spalt 1 eine Beschleunigungsspannung P angelegt werden muß, die gewöhnlich zur Sicherheit größer als K gewählt ist, so daß die Elektronen auf diesem Stück ihrer Bahn außer dem Magnetfeld von der Stärke H Gauss auch noch der elektrischen Beschleunigungsspannung $P—K$ Volt unterliegen. Man erhält daher den mittleren Winkel, unter dem die Elektronen die Oberfläche der Legierung verlassen, dessen Kenntnis von Interesse ist, nicht ohne weiteres durch Verlängerung des durch die Spaltmitten definierten Mittelkreises, sondern wir müssen hier auf die Durchrechnung der Bahn auf Grund der Differentialgleichungen zurückgreifen. Es ist dabei bequem, den Anfangspunkt des Koordinatensystems in den Spalt 1 zu verlegen, die nach unten gerichtete Vertikale zur positiven x-Richtung zu machen und den Vorgang der Elektronenbewegung sich umgekehrt verlaufend zu denken, derart, daß das Elektron zur Zeit $t = 0$ in der Richtung der x-Achse mit der (in Wirklichkeit magnetisch gemessenen) Anfangsgeschwindigkeit $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = u_0$ durch den Spalt 1 in den Raum zwischen Spalt und Legierung eintritt und dann einerseits durch das Magnetfeld H abgelenkt und andererseits durch die entgegenwirkende Spannung $P - K$ gebremst wird. Die Fig. 4, die einen stark vergrößerten Ausschnitt aus Fig. 1 darstellt, veranschaulicht diese Verhältnisse. Unter der einseitig schraffierten Linie ist die Oberfläche der Legierung zu verstehen, die infolge großer Oberflächenspannung stark gewölbt ist und daher

an der Austrittsstelle der Elektronen eine Neigung von durchschnittlich 5^0 gegen die Horizontale besitzt. Bezeichnen wir die Abszisse dieser Stelle mit l, so ergibt sich die elektrische Feldstärke $E = \frac{P-K}{l} \cdot 10^8$ E.M.E., wirkend in der Richtung negativer x. Unter dieser Festsetzung verläuft die Bewegung

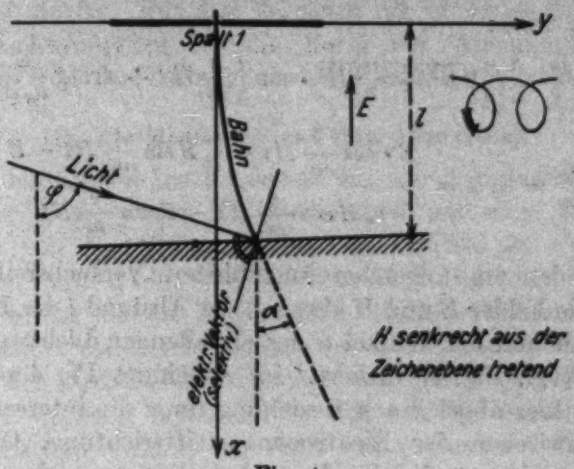


Fig. 4

eines von Spalt 1 ausgehenden Elektrons nach den Differentialgleichungen:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -eE - eH\frac{dy}{dt},$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = eH\frac{dx}{dt} \qquad \left(\frac{m}{e} = \text{spezifische Ladung}\right)$$

mit den Anfangsbedingungen, daß für $t = 0$ sein soll; $x = 0$; $y = 0$; $\frac{dx}{dt} = u = u_0$; $\frac{dy}{dt} = v = 0$.

Die Integration dieser Gleichungen liefert uns die Geschwindigkeitskomponenten u, v und die Koordinaten x, y des Elektrons als Funktion der Zeit. Die Bahn wird ein Stück einer verschlungenen Zykloide, die so im Koordinatensystem liegt wie die in Fig. 4 rechts oben angedeutete Kurve. Der wirklich von den Elektronen zurückgelegte Bogen ist dabei dicker hervorgehoben. Zur Berechnung des gesuchten Austrittswinkels — wir wählen einstweilen bequemerweise den Winkel α (Fig. 4) zwischen Bahn- und x-Richtung — hat man dann

zunächst, wenn man in $x = x\,(t)$ für x den Abstand l der Legierung einsetzt, eine Bestimmungsgleichung für diejenige Zeit t, zu der das betrachtete rückwärtslaufende Elektron auf der Legierungsfläche ankommt. Mit diesem t braucht man dann nur in $\frac{dy}{dx} = \frac{v(t)}{u(t)}$ einzugehen, um sofort den Wert $\operatorname{tg}\alpha$ und damit auch das gesuchte α zu erhalten. Ausführlich geschrieben wird:

$$x = l = \frac{m}{e}\frac{1}{H^2}\left[\sqrt{E^2 + u_0^2 H^2}\cdot \sin\left(\frac{e}{m}Ht + \operatorname{arctg}\frac{E}{u_0 H}\right) - E\right],$$

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{E\cdot\cos\frac{e}{m}Ht + u_0 H\sin\frac{e}{m}Ht - E}{u_0 H\cos\frac{e}{m}Ht - E\sin\frac{e}{m}Ht}.$$

Bei den im folgenden angeführten Versuchsreihen sind sowohl die Felder E und H als auch der Abstand l der Legierung vom Spalt und der Winkel φ des einfallenden Lichts gegen die x-Achse (vgl. Fig. 4) variiert. Im Abschnitt IV, 4 sollen mit Hilfe der hier abgeleiteten Beziehung für α die interessierenden Winkel zwischen der Elektronenaustrittsrichtung, Oberfläche und Lichtrichtung, die den Versuchsbedingungen der einzelnen Meßreihen entsprechen, angegeben werden. Dies ist übrigens, wie aus der oben entwickelten Berechnung der elektrischen Feldstärke E folgt, überhaupt erst mit der zahlenmäßigen Kenntnis des Kontaktpotentials K möglich.

f) *Elektrometer.* Das Elektrometer muß mit genügender Empfindlichkeit die Möglichkeit zu raschem Arbeiten verbinden, um die zeitliche Abnahme der lichtelektrischen Elektronenintensität möglichst auszuschalten. Als geeignet erwies sich hierfür ein sehr gutes Saitenelektrometer nach Lutz mit Quarzbügel. Die Hilfsspannung lieferte eine Akkumulatoren-Kleinbatterie von $2 \cdot 150$ Volt (Schaltung vgl. Fig. 1). Bei den endgültigen Messungen ist die Empfindlichkeit bis auf 700 bis 800 Skt. pro Volt gesteigert, was aber auch die höchstmögliche Leistung dieses Instruments bei noch einwandfreiem Arbeiten darstellt. Schon in diesem Zustande muß, um Nullpunktwanderungen zu vermeiden, sorgfältig auf Temperaturkonstanz geachtet werden. Der Wind des Ventilators hinter der Quecksilberlampe macht hierin besondere Schwierigkeiten. Und Luftdruckschwankungen, wie sie z. B. durch Auf- und

Zumachen einer Tür eintreten, müssen, da sie den Faden bereits erheblich bewegen, streng vermieden werden.

Die Ausschläge des Instruments als Funktion der Aufladung weichen in dem benutzten Intervall so wenig von der Proportionalität ab, daß man aus den Messungen die später erwähnten Halbwertsbreiten (vgl. III) ohne weitere Korrektur entnehmen durfte. Für den Vergleich der normalen und selektiven Geschwindigkeit ist die Form der Abhängigkeit des Ausschlags von der Ladung wieder überhaupt belanglos.

III. Die Messungen und ihre Auswertung

Wir bezeichnen im folgenden die vier benutzten Wellenlängen der Kürze wegen mit Buchstaben, und zwar bedeute a die Linie von $\lambda = 546\,\mu\mu$, b die von $\lambda = 436\,\mu\mu$, c die von $\lambda = 405\,\mu\mu$ und d die von $\lambda = 365\,\mu\mu$. Außerdem soll der Index s hinter diesen abgekürzten Linienbezeichnungen besagen, daß der elektrische Vektor des einfallenden polarisierten Lichts in der Einfallsebene schwingt, was dem selektiven Effekt entspricht, dagegen fügen wir für die um 90° gedrehte Lage des elektrischen Vektors im Falle des normalen Effekts den Index n zu.

Nach II. 1 bestehen die Messungen darin, bei bestimmtem Licht die Mengenverteilung der ausgelösten Elektronen in relativem Maß als Funktion der Lineargeschwindigkeit aufzunehmen, wobei diese zunächst durch die ihr proportionale Stromstärke J ersetzt werden kann, mit der das Magnetfeld angeregt wird. Weiter müssen zum Vergleich des selektiven mit dem normalen Effekt solche Verteilungskurven abwechselnd in beiden Hauptlagen des polarisierten Lichts aufgenommen werden. Die Fig. 5 gibt drei solche aufeinanderfolgende Kurven wieder[1]), wie sie mit dem blauen Licht von $\lambda = 436\,\mu\mu$ gewonnen wurden. Die Ordinaten sind einfach Elektrometerausschläge bei innerhalb jeder Kurve gleichen Belichtungszeiten. Die verschiedenen Zeiten sind bei den abgebildeten Kurvenbeispielen jeweils mit angegeben. Um zu zeigen, wie zuverlässig die Meßmethode bei kleinen Intensitäten noch arbeitet, greifen wir in Fig. 6 auch für die Linie d, die an sich viel schwächer ist als b, noch drei aufeinanderfolgende Kurven

1) Hier wie im folgenden ist oft zu beachten, daß Maßstäbe aus Gründen der Platzersparnis abgebrochen sind.

heraus, aufgenommen zu einer Zeit geringer Empfindlichkeit der Legierung. Man sieht, in allen Fällen ist es leicht, die zum Maximum der Elektronenemission gehörige Stromstärke J genau zu entnehmen. Mit ihr läßt sich dann die diesen Elek-

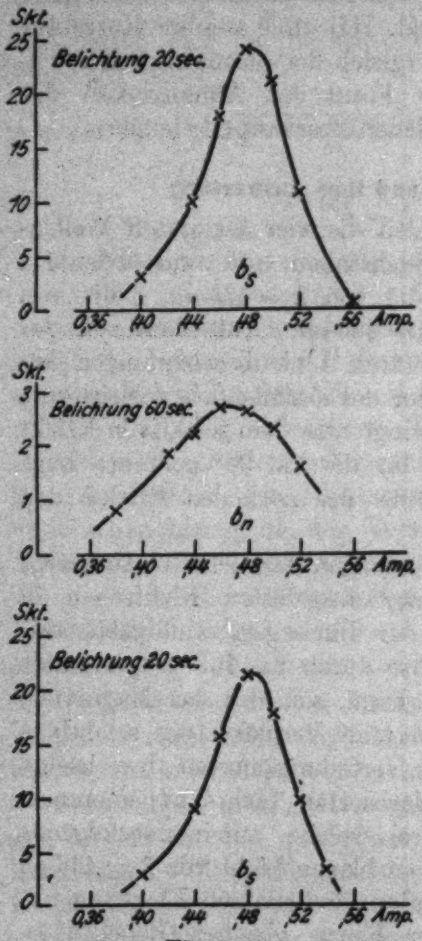


Fig. 5

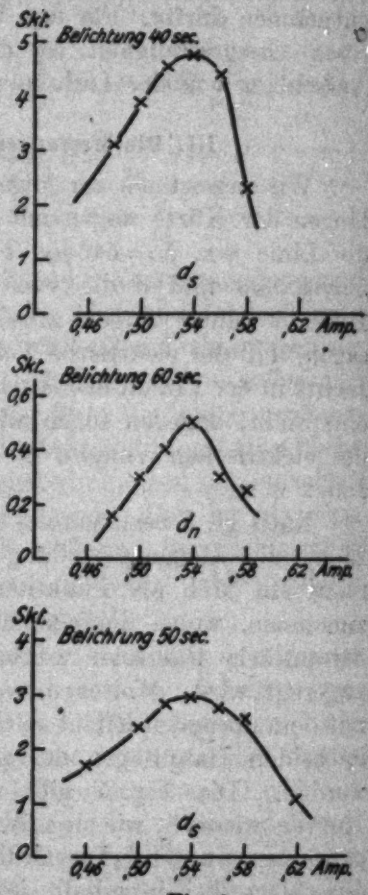


Fig. 6

tronen eigene Lineargeschwindigkeit oder, wie es hier stets geschah, auch gleich die der Energie proportionale Voltgeschwindigkeit p ausrechnen, mit der sie im Auffänger ankommen.

Bei allen Messungen ist sorgfältig auf Konstanz der verwandten Ströme usw. geachtet. Die Magnetfelder, deren Strom

aus Akkumulatoren entnommen wird, sind in sehr hohem Grade konstant, ebenso die zur Überwindung der Kontaktpotentialdifferenz angelegte Beschleunigungsspannung. Der Strom der Quecksilberlampe und damit die Lichtintensität schwanken in Zeiträumen von Stunden stetig um höchstens 2 Proz., können also innerhalb der Aufnahmezeit einer Kurve ebenfalls als unveränderlich angesehen werden. Auch die Elektrometerempfindlichkeit, die ständig quantitativ überwacht wird, ändert sich nur langsam in größeren Zeiträumen, so daß auch sie während der Durchmessung einer Kurve als konstant gelten kann. Die Belichtungszeiten bei der Gewinnung der Einzelpunkte jeder Kurve sind unter sich gleich und, um rascher zu arbeiten, nach Möglichkeit klein gewählt, doch immer noch so, daß der Elektrometerausschlag nicht gar zu klein ausfällt. Sie schwanken zwischen mindestens 15 Sek. und höchstens 60 Sek. Die Dauer der Aufnahme einer Kurve beträgt dann je nach der Größe der ausgelösten Elektronenmenge zwischen 4 und 12 Minuten.

Innerhalb dieser Zeit ist trotz der unter II. 2. c) angegebenen Maßnahmen für die Behandlung der Legierung oft eine merkliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zu beobachten, die man daran erkennt, daß die Messung bei ein und derselben Kurvenabszisse, also bei gleichem Magnetfeld, mit fortschreitender Zeit zu immer kleineren Elektronenmengen führt. Die Fig. 7 zeigt eine solche Abnahme der Menge bei festgehaltenem Feld während der Dauer von fast 2 Stunden als Funktion der Zeit. Die Belichtungszeit ist für alle Punkte auf 60 Sek. reduziert. Die Punkte × entsprechen dabei dem selektiven, die Punkte ⊗ dem normalen Effekt.

Die Folge dieser Empfindlichkeitsabnahme ist, daß auch die innerhalb einer Geschwindigkeitsverteilungskurve mit verschiedenen Magnetfeldern nacheinander aufgenommenen Mengen unmittelbar ein falsches Kurvenbild ergeben können, da diese Abnahme zunächst unbemerkt in die Meßwerte eingeht und dadurch die Lage des gesuchten Mengenmaximums mehr oder weniger verschieben kann. Diesem Fehler ist dadurch begegnet, daß bei allen Messungen die Menge bei ein und demselben Magnetfeld möglichst in der Nähe des Mengenmaximums mindestens zweimal, vielfach auch öfter bestimmt wird. Aus der bei solchen Vergleichswerten beobachteten Empfindlich-

keitsabnahme lassen sich dann durch zeitlich lineare Interpolation für die bei anderen Magnetfeldern inzwischen gemessenen Mengen Faktoren berechnen, mittels deren man alle Meßwerte auf die gleiche lichtelektrische Empfindlichkeit reduziert. Bei kürzerer Dauer der Aufnahme einer Kurve fällt die zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit freilich meist so gering aus, daß sich die Lage des Kurvenmaximums mit und ohne Korrektion überhaupt nicht unterscheidet. Die Durchführung der Reduktion auf konstante Empfindlichkeit konnte daher auf die selteneren Fällen beschränkt werden, wo die Abnahme

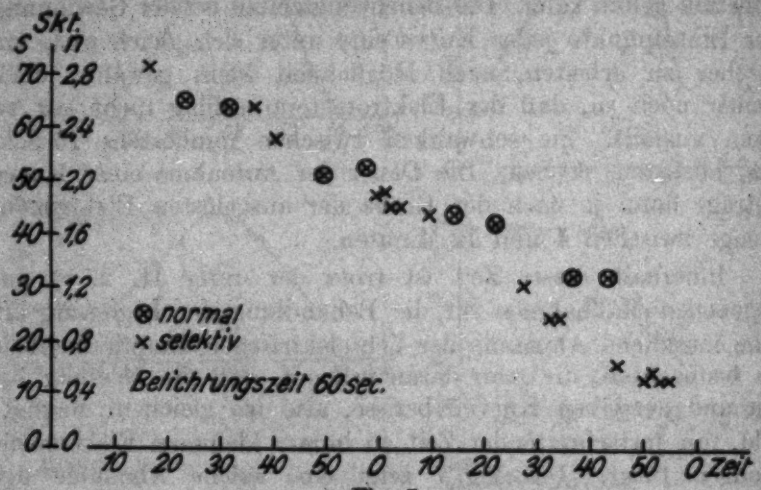


Fig. 7

ungewöhnlich rasch erfolgte. Eine gelegentliche Zunahme der Empfindlichkeit ist ganz entsprechend behandelt.

Nachdem die Lage des Kurvenmaximums auf diese Weise festgestellt ist, berechnet man leicht die zugehörige Endgeschwindigkeit p der aufgefangenen Elektronen in Volt. Diese Endgeschwindigkeit ist das Ergebnis folgender Vorgänge: Das Elektron verläßt die Oberfläche der Legierung zunächst mit einer anderen, wahren Austrittsgeschwindigkeit p_0 Volt, wird dann durch die Kontaktpotentialdifferenz K zwischen Legierung und Messing gebremst und andererseits durch die zu ihrer Kompensation angelegte Spannung P beschleunigt. Es besteht demnach die Gleichung: $p = p_0 - K + P$ Volt. Hierin ist nur p durch Versuch bestimmt und P mit dem Voltmesser gemessen. Wir können also aus diesen Versuchen nicht die wahre Aus-

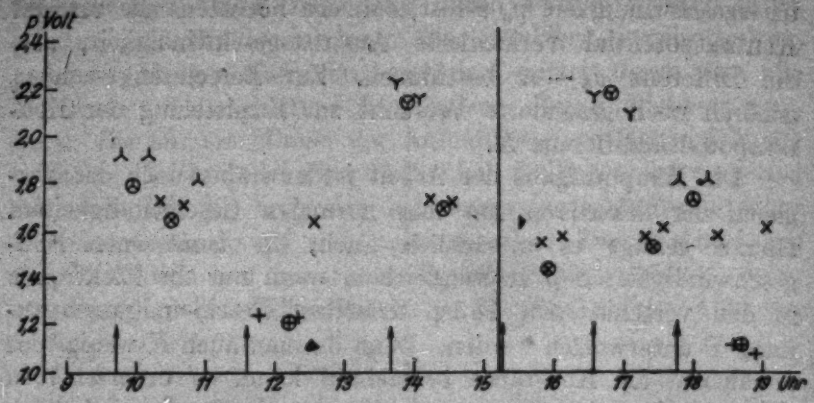
trittsgeschwindigkeit p_0 selbst, sondern höchstens die um das Kontaktpotential verkleinerte Austrittsgeschwindigkeit, also die Differenz $p_0 - K$ bestimmen. Zur Berechnung von p_0 gehören noch gesonderte Versuche zur Ermittelung der Kontaktpotentialdifferenz K.

Die Hauptaufgabe der Arbeit ist nun aber doch der Vergleich der selektiven mit den normalen Geschwindigkeiten. Hierzu genügt es tatsächlich auch, die gemessenen Endgeschwindigkeiten p zu vergleichen, wenn nur die Elektronen in den verschiedenen Fällen derselben Beschleunigungsspannung P unterworfen werden. Denn da man auch K wenigstens annähernd als Konstante betrachten kann, so unterscheiden sich p und p_0 immer nur um die für die zu vergleichenden Fälle selbe additive Konstante $P - K$, und diese fällt beim Vergleich heraus. Die gestellte Aufgabe läßt sich also überhaupt ohne die Kenntnis des Zahlenwertes von K lösen, das Ergebnis ist — die Konstanz von K vorausgesetzt — unabhängig von irgendwelchen Unsicherheiten, die eine Bestimmung von K mit sich bringen könnte. Wir führen den Wert des Kontaktpotentials, obwohl er gemessen wurde, hier zum Geschwindigkeitsvergleich einstweilen überhaupt nicht ein, sondern vergleichen einfach die p-Werte bei konstant gehaltener Beschleunigungsspannung P.

In den Figg. 8—10 sind drei der bestgelungenen, auf die beschriebene Art ausgewertete Meßreihen wiedergegeben, die wir kurz mit I, II, III bezeichnen. Abszisse ist die Zeit der Beobachtung, Ordinate die magnetisch gemessene Endgeschwindigkeit p in Volt des aufgenommenen Mengenmaximums. Im einzelnen sind die Punkte bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen sowie für die beiden lichtelektrischen Effekte folgendermaßen unterschieden:

	Selektiver Effekt	Normaler Effekt
Bestrahlung mit Linie a . . .	+	⊕
„ „ „ b . . .	×	⊗
„ „ „ c . . .	⅄	⅄
„ „ „ d . . .	Y	Y

Die Reihe I erstreckt sich über einen Tag, II und III sind mit einer einzigen Legierungsfüllung an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gewonnen. Der erstmalige Aufguß bzw. jede Erneuerung der Legierung durch Überlaufenlassen ist durch einen Pfeil angedeutet. Bei Reihe I ist außerdem um 15 Uhr



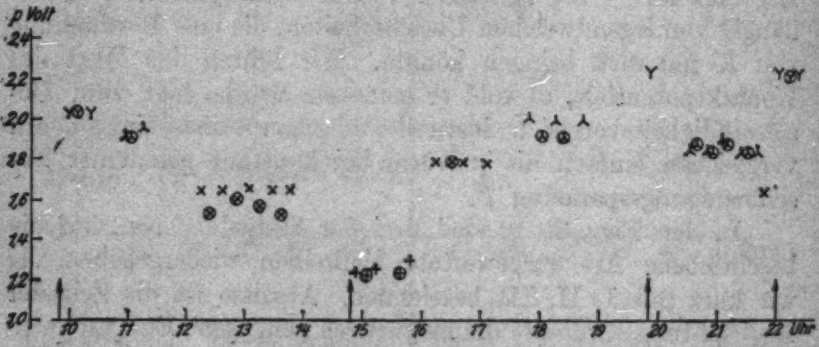
Reihe I A — Reihe I B

gemessen mit $P = 2{,}5$ Volt

hier umgerechnet auf $P = 3{,}5$ Volt

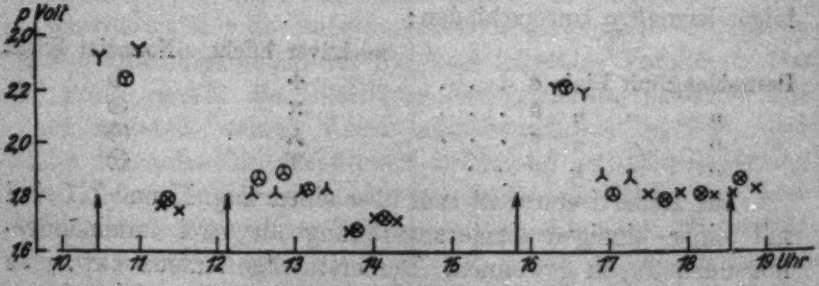
$P = 3{,}5$ Volt

Fig. 8



Reihe II. $P = 3{,}5$ Volt

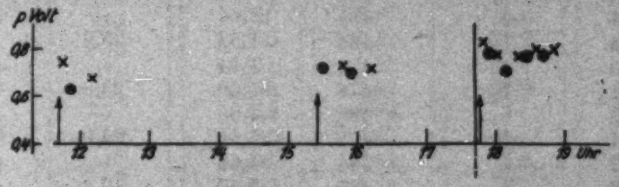
Fig. 9



Reihe III. $P = 3{,}5$ Volt

Fig. 10

die Beschleunigungsspannung von 2,5 auf 3,5 Volt erhöht, weshalb die Teilreihen I A und I B unterschieden werden. Um auch die Meßpunkte dieser beiden Teile noch miteinander vergleichbar zu machen, sind sämtliche Ordinaten von I A um 1 Volt vergrößert, also auf dieselbe Beschleunigungsspannung von 3,5 Volt wie bei I B reduziert. Die jeweils angewandten Beschleunigungsspannungen sind übrigens bei allen abgebildeten Meßreihen selbst mit angegeben. Die Fig. 11 zeigt noch



Reihe IV. $P = 2{,}2$ Volt Reihe V. $P = 2{,}2$ Volt

Fig. 11

unter IV und V zwei mit einem einzigen Legierungsvorrat an einem Tag unter besonders stark variierten Bedingungen gewonnene Ergänzungsreihen. IV bezieht sich nur auf das blaue Licht der Linie *b*, V dagegen auf spektral unzerlegtes Quecksilberlicht, das nur durch ein Wrattenfilter geht, wobei violettes Licht teilweise, ultraviolettes dagegen gänzlich ausgeschaltet wird, so daß, abgesehen von der schwachen grünen Einwirkung, ebenfalls im wesentlichen die blaue Linie übrigbleibt. Wir stellen die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Reihen im einzelnen durchgeführt sind, in Tab. 1 übersichtlich zusammen.

Tabelle 1

Beobachtungsreihe	Beschleunigungsspannung P Volt	Abstand der Legierung l cm	Lichtrichtung $\measuredangle \varphi$	Bemerkung
I A	2,5	0,6	70°	—
I B	3,5	0,6	70°	—
II	3,5	0,6	70°	—
III	3,5	0,6	70°	—
IV	2,2	0,4	77°	nur blau
V	2,2	0,4	80°	weiß mit Filter

Zur Ergänzung der Schaubilder bringen die Tabb. 2 und 3 auch noch die Zahlendaten für die beiden größten Reihen II

Tabelle 2

Zeit h m	Linie	J_m Amp.	p Volt	$M_s : M_n$	HB Volt
0958	d_s	0,540	$2,03_5$	—	0,85
1007	d_n	540	$2,03_5$	10,7	0,58
1021	d_s	540	$2,03_5$	—	1,16
1056	c_s	523	$1,91_5$	—	0,62
1102	c_n	522	$1,90_5$	25,1	0,82
1115	c_s	528	1,95	—	0,64
1214	b_s	485	1,64	—	0,48
1223	b_n	468	1,53	25,2	0,78
1236	b_s	484	1,64	—	0,49
1251	b_n	478	1,60	25,8	0,70
1303	b_s	486	1,65	—	0,43
1314	b_n	473	$1,56_5$	22,0	0,75
1327	b_s	484	1,64	—	0,49
1336	b_n	467	1,52	17,4	0,77
1345	b_s	484	1,64	—	0,54
1453	a_s	421	$1,23_5$	—	0,26
1504	a_n	418	1,22	3,2	0,28
1514	a_s	423	1,25	—	0,29
1538	a_n	420	1,23	3,7	0,41
1549	a_s	430	1,29	—	0,51
1614	b_s	505	1,78	—	0,36
1630	b_n	505	1,78	44,8	0,53
1642	b_s	504	$1,77_5$	—	0,41
1706	b_s	503	1,77	—	0,47
1749	c_s	535	2,00	—	0,63
1802	c_n	523	1,91	26,1	0,73
1816	c_s	533	$1,98_5$	—	0,64
1824	c_n	522	1,90	16,0	0,69
1844	c_s	523	$1,98_5$	—	0,71
1952	d_s	565	2,23	—	0,99
2032	c_s	513	1,84	—	0,46
2039	c_n	518	1,87	29,5	0,62
2050	c_s	513	1,84	—	0,59
2055	c_n	512	1,83	19,4	0,79
2105	c_s	521	1,89	—	0,59
2110	c_n	517	1,87	16,0	0,70
2124	c_s	512	1,83	—	0,64
2131	c_n	512	1,83	13,8	0,79
2141	c_s	512	1,83	—	0,64
2148	b_s	483	1,63	—	0,54
2204	d_s	565	2,23	—	0,77
2216	d_n	562	2,21	37,9	0,67
2225	d_s	564	2,22	—	0,80

und III. J_m ist die Stärke des Stromes in Amp., der die magnetische Ablenkung besorgt, für das Maximum der Verteilungskurven, p bedeutet die zugehörige Voltgeschwindigkeit. Außerdem ist unter $M_s : M_n$ das jeweilige Mengenverhältnis

Tabelle 3

Zeit $h\,m$	Linie	J_m Amp.	p Volt	$M_s : M_n$	HB Volt
1030	d_s	0,576	2,32	—	0,82
1050	d_n	566	2,24	45,2	0,61
1100	d_s	580	2,35	—	0,80
1117	b_s	503	1,77	—	0,43
1122	b_n	506	1,79	45,9	0,60
1131	b_s	500	1,75	—	0,48
1227	c_s	510	$1,81_5$	—	0,61
1232	c_n	517	1,87	24,1	0,74
1245	c_s	510	$1,81_5$	—	0,56
1251	c_n	520	1,89	24,7	0,72
1305	c_s	511	1,82	—	0,59
1310	c_n	512	1,83	22,9	0,65
1324	c_s	512	1,83	—	0,60
1342	b_s	489	1,67	—	0,50
1347	b_n	490	1,68	11,5	0,62
1401	b_s	497	$1,72_5$	—	0,47
1408	b_n	496	1,72	11,1	0,73
1418	b_s	494	1,75	—	0,49
1618	d_s	563	2,21	—	0,85
1626	d_n	563	2,21	12,6	0,63
1640	d_s	560	2,19	—	0,92
1654	c_s	518	1,89	—	0,59
1702	c_n	511	1,81	9,9	0,88
1715	c_s	518	1,87	—	0,66
1729	b_s	509	1,81	—	0,49
1742	b_n	506	1,79	17,6	0,59
1754	b_s	510	$1,81_5$	—	0,48
1809	b_n	510	$1,81_5$	16,1	0,71
1820	b_s	508	$1,80_5$	—	0,42
1834	b_s	510	$1,81_5$	—	0,46
1840	b_n	517	1,87	17,8	0,60
1852	b_s	512	1,83	—	0,45

zwischen selektivem und normalem Effekt eingetragen. Zu seiner Berechnung sind die maximalen Elektrometerausschläge der Einzelkurven zunächst alle auf dieselbe Belichtungszeit reduziert. Sodann ist jeweils aus den beiden selektiven Messungen, die eine normale zeitlich einschließen, das Mittel genommen, und dieses Mittel, dividiert durch den reduzierten Elektrometerausschlag des normalen Effekts, gibt den Quotienten $M_s : M_n$. Die unter HB eingetragenen Zahlen endlich bedeuten die Halbwertsbreite in Volt. Wir verstehen darunter ein Maß für die Ausdehnung des Geschwindigkeitsbereichs, innerhalb dessen die Elektronenbewegung sich hauptsächlich abspielt. Bedeuten J_1 und J_2 die experimentell gefundenen

Stromstärken für diejenigen Ordinaten beim Anstieg und beim Abstieg der Verteilungskurve, die gleich dem halben Maximum sind, und ergeben sich hieraus rechnerisch die zugehörigen Voltgeschwindigkeiten p_1 und p_2, so wird einfach $HB = p_2 - p_1$.

Überblickt man diese ganze Zusammenstellung der Ergebnisse, so sieht man zunächst, daß die Elektronenmengen im Falle des normalen bzw. des selektiven Effekts sich ganz erheblich unterscheiden ($M_s : M_n$). Trotz dieser Verschiedenheit fallen aber bei Bestrahlung mit Licht von gleicher Frequenz in allen Fällen die gemessenen Elektronengeschwindigkeiten beider Effekte fast völlig zusammen. Die Energie der Elektronen scheint demnach beim selektiven Effekt ganz in der gleichen Weise von der Schwingungszahl des eingestrahlten Lichts abzuhängen wie beim normalen. Jedoch bevor man dies als sicheres Ergebnis aussprechen darf, muß noch der Nachweis erbracht werden, daß die Meßanordnung wirklich einwandfrei arbeitet, und daß Fehlerquellen, wo sie vorhanden sind, ohne fälschenden Einfluß auf die Resultate bleiben.

IV. Fehlerquellen und Korrekturen

In den vorangehenden Abschnitten sind bereits im Zusammenhang mit der Versuchsanordnung und der Anlage der Messungen einige fehlerhafte Einflüsse besprochen und ihre Unschädlichkeit bzw. ihre Beseitigung aus den Ergebnissen gezeigt worden. Hier sollen nun einmal alle weiteren wirklich vorhandenen Fehlerquellen auseinandergesetzt und ihr Einfluß auf die Messungen abgeschätzt werden. Gleichzeitig aber besprechen wir, um die Beweiskraft der Untersuchung zu heben, noch eine Reihe sonstiger Möglichkeiten, die zu Fälschungen Anlaß gegeben haben könnten, und zeigen, daß die Versuchsbedingungen günstig und vorsichtig genug gewählt waren, um derartige Fehler in Wirklichkeit von vornherein zu vermeiden.

1. Reinheit des selektiven Effekts

Selbst wenn die in II. 1 als notwendig aufgestellte Forderung sehr großer Verschiedenheit der Mengen beim normalen und selektiven Effekt durchaus erfüllt ist, so geben die unter parallel der Einfallsebene schwingendem Licht, d. h. in der Stellung s ausgelösten, Elektronen streng genommen nicht die reine selektive Geschwindigkeit an, sondern eine Übereinander-

lagerung von normaler und selektiver Geschwindigkeit. Denn nach den Mengenmessungen der Herren Pohl und Pringsheim[1]) tritt der normale Effekt bei jeder Orientierung des elektrischen Vektors, also auch im vorliegenden Falle auf. Man müßte demnach von allen selektiven Verteilungskurven erst die Ordinaten der gleichzeitig gemessenen normalen Kurven abziehen, um die selektive Geschwindigkeit rein zu erhalten. Jedoch erkennt man sofort, daß dadurch die Lage des selektiven Maximums so gut wie gar nicht geändert würde. Denn erstens verschwinden nach Tabb. 2 und 3, Spalte $M_s : M_n$, die normalen Ausschläge fast gänzlich gegenüber den selektiven, und zweitens fallen nach den Figg. 8—11 die Maxima der normalen und selektiven Geschwindigkeitsverteilungskurven überhaupt annähernd zusammen. Man kann daher von einer solchen Korrektion absehen.

2. Reinheit des Lichts

Das Mitwirken falschen Lichts wird von den Meßergebnissen selbst angezeigt. Die Fig. 12 gibt eine Verteilungskurve wieder, bei der außer grünem Licht (*a*) noch Spuren des blauen Lichts (*b*)

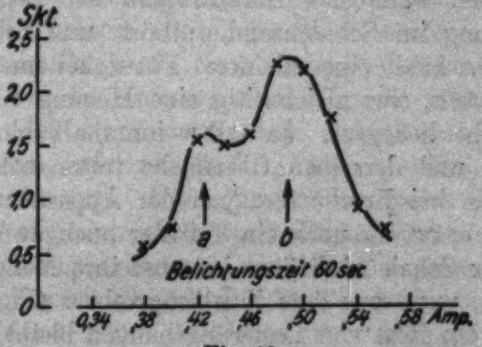


Fig. 12

auf die Legierungsfläche einwirken. Man erkennt deutlich die diesen beiden Wellenlängen zugehörigen Maxima. Derartige Kurven sind in der Weise ausgewertet, daß unmittelbar nach ihrer Aufnahme auch die Verteilung bei reinem blauen Licht allein gemessen wurde. Reduziert man dann die Ordinaten

1) Z. B. R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **12**. S. 215. 1910.

dieser reinen blauen Kurven auf die kleineren des blauen Teiles der gemischten, so kann man einfach die fälschende blaue Kurve von der gefälschten Kurve der Fig. 12 die blau + grün enthält, subtrahieren, um die Verteilung bei grünem Licht rein zu erhalten. Es zeigt sich dabei, daß die Abszisse des grünen Maximums durch die Überlagerung der blauen Kurve überhaupt nicht geändert wird, daß man also sogar ohne diese Reduktion zu richtigen Werten käme.

Dieser Fall einer Störung ist übrigens nur an drei nacheinander gemessenen Kurven bei der grünen Linie beobachtet. Trotz zahlreicher Einflüsse, die an sich eine Einwirkung falschen Lichts möglich machen könnten, gelang es sonst immer, derartige Fehler zu vermeiden. Von solchen Möglichkeiten einer Störung sind folgende hervorzuheben:

a) Die große Oberflächenspannung der flüssigen Legierung bringt es mit sich, daß die lichtempfindliche Fläche vielfach und in ziemlich unkontrollierbarer Weise ihren Abstand von Spalt 1 ändert. Die Zahlen für l in Tab. 1 können daher auch nur als angenäherte Mittelwerte gelten. Bei jedem neuen Überfließenlassen der Legierung nämlich ist es ein völliges Zufallsergebnis, wann das Herabtropfen der Legierung über die Einsenkung im Schalenrand aufhört, und es bleibt bald eine größere, bald eine kleinere Flüssigkeitsmenge in der Schale S zurück, was gleichzeitig eine Hebung oder Senkung der Oberfläche bedeutet. Ja selbst innerhalb einer Teilmeßreihe an ein und derselben Oberfläche treten solche Niveauschwankungen bei Erschütterungen der Apparatur leicht auf, indem dabei entweder noch ein Teil der hochgewölbten Legierung von der Schale abfließt, oder aber ihre Menge noch vergrößert wird, wenn aus dem Zuleitungsrohr z (Fig. 2), in dem immer noch ein Rest von Legierung hängen bleibt, noch etwas auf die Schale heruntertropft. Beim Übergang von einer Quecksilberlinie zur andern, also beim Verstellen des Spektrums durch Heben oder Senken der Linse L_2 (Fig. 3), sind kleine Erschütterungen unvermeidbar, und in solchen Augenblicken fanden auch besonders leicht Niveauschwankungen statt, die wir später noch aus den Meßreihen herauslesen werden.

Für die optische Anordnung haben sie zunächst zur Folge, daß die sehr flach auf die Oberfläche projizierten Spektral-

linien stark unter dem Spalt 1 hin und her rücken (nach rechts oder links in Fig. 1), und man muß deshalb den Strahlengang samt dem außerhalb des Glasgefäßes angebrachten geschlitzten Schirm *F* (Fig. 8) recht oft heben oder senken, um überhaupt Elektronen in die Meßeinrichtung zu bekommen. Mit dem Auge läßt sich dabei gar nichts einstellen, da man auf der völlig spiegelnden Legierung von den allein zugänglichen Seiten her nicht die geringste Spur von auffallendem Licht erkennen kann. Die richtige Einstellung läßt sich überhaupt nur auf elektrischem Weg durch unmittelbare Beobachtung der Lichtwirkung auf das Elektrometer erreichen. Da hierbei immer große Eile erforderlich ist, liegt die Möglichkeit gelegentlichen Miteindringens falschen Lichts immerhin nahe.

b) Ganz ähnlich bewirkt das Nikol beim Übergang vom normalen zum selektiven Effekt eine kleine Parallelverschiebung der Lichtstrahlen, wodurch die Spektrallinien ebenfalls auf der Legierungsfläche etwas hin und her rücken. Da der außen angebrachte Spalt *F* bei diesen Änderungen immer fest stehen bleibt, so muß er von vornherein mit großer Sorgfalt so eingestellt werden, daß bei solchen Linienverschiebungen kein falsches Licht mit eindringt.

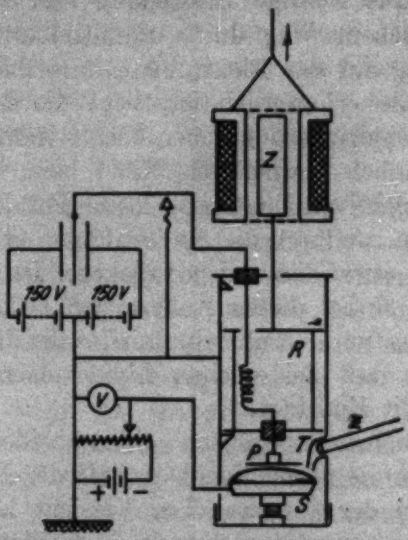
Am gefährlichsten bezüglich dieser beiden angeführten Möglichkeiten ist die große Nachbarschaft der Linien *b* und *c*. Jedoch zeigt bei der aufgewandten Vorsicht keine von allen mit Linie *b* oder *c* aufgenommenen endgültigen Kurven ein Doppelmaximum, wie wir es bei Linie *a* sahen. Auch die Halbwertsbreiten (vgl. Tabb. 2 und 3, Spalte *HB*) lassen niemals, auch nicht in einigen verdächtigen Fällen eine wesentliche Vergrößerung erkennen, die bei Übereinanderlagerung der *b*- und *c*-Kurven zweifellos auftreten müßte.

Ebenso liegen keine Anzeichen vor, daß die Messungen mit Linie *d* durch falsches Licht gestört wurden.

3. Kontaktpotentialdifferenz

Eine ganz wesentliche Veränderung erfahren die wahren Elektronenanfangsgeschwindigkeiten p_0 durch die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Legierung und dem Messing der Meßeinrichtung. Wäre auf die Gewinnung absoluter Geschwindigkeiten Wert gelegt, so hätte man eine Anordnung treffen müssen, die gestattete, mit den Geschwindigkeits-

messungen gleichzeitig ständig das Kontaktpotential zu bestimmen. Bei der vorliegenden Aufgabestellung, dem Vergleich der selektiven Geschwindigkeit mit der normalen, ist die Kenntnis der Kontaktpotentialdifferenz aber an sich belanglos. Wir brauchen ihren Wert nur dann, wenn wir uns ein Bild von der Größe der Winkel verschaffen wollen, unter denen die Elektronen in den einzelnen Fällen die Legierungsfläche verlassen (vgl. II. 2. e). Außerdem ist es für den Vergleich der



Die zum Evakuieren dienende Glashülle ist der Übersicht wegen fortgelassen
Fig. 13

Geschwindigkeiten von Interesse zu wissen, in welchem Maß das Kontaktpotential möglicherweise in kurzen Zeitabständen schwankt und dadurch den Vergleich rasch nacheinander gemessener Geschwindigkeitswerte stört. Man konnte sich daher darauf beschränken, Größe und zeitliche Variation dieses Einflusses in einer einfachen besonderen Anordnung getrennt von den Geschwindigkeitsmessungen qualitativ zu untersuchen.

a) *Meßeinrichtung.* Es wird das zuerst von H. Pellat[1]) benutzte, sehr bequeme Kompensationsverfahren angewandt,

1) H. Pellat, Ann. Chim. Phys. 24. S. 1. 1881, eine Methode, von der übrigens 1898 Lord Kelvin angibt, sie schon früher gefunden zu haben (Phil. Mag. 46. S. 82. 1898).

bei dem die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Kondensatorplatten aus den betreffenden Metallen durch eine meßbare Hilfsspannung aufgehoben wird, so daß ein angelegtes Elektrometer bei Änderung des Plattenabstandes ungeladen bleibt. Die Kontaktpotentialdifferenz ist dann einfach entgegengesetzt gleich der angelegten Hilfsspannung.

Die Durchführung dieses Prinzips im vorliegenden Fall zeigt die schematische Fig. 18. Alle elektrostatisch wichtigen Teile sind wieder aus Messing gearbeitet. In einem Rohr derselben Weite wie bei der Hauptanordnung läßt sich der Rahmen R, der an einer langen Stange den Eisenzylinder Z trägt, leicht herauf und herunter schieben. Seine Bewegung ist durch zwei Anschläge auf eine Strecke von 88 mm beschränkt. Am unteren Ende von R ist, gut durch Bernstein isoliert, die Platte P befestigt, die die eine, bewegliche Elektrode des Kondensators bildet. Sie wurde aus der gleichen Messingtafel gearbeitet wie der Deckel D von Fig. 1 und auch in der Reinigung peinlich genau so behandelt wie dieser. Die andere unbewegliche Elektrode wird durch die Legierung dargestellt. Diese ruht wie bei den Hauptversuchen in der isoliert angebrachten Schale S und wird zuvor mittels der gleichen Glasanordnung wie früher durch das Zuflußrohr z und dann noch durch einen als elektrostatischen Schutz gegen das Glas dienenden gebogenen Messingtrichter T eingefüllt. Der Abstand zwischen der Legierung und P beträgt in der gesenkten Stellung höchstens 1 mm. P ist durch eine stark dehnbare Messingspirale mit der festen Elektrometerleitung verbunden, alle übrigen Metallteile mit Ausnahme der Schale S sind sorgfältig geerdet. Selbst die Bernsteine müssen mit Messing verkapselt werden, da die auf ihnen oft sitzenden Ladungen sonst Störungen verursachen. Der Eisenzylinder Z bewegt sich in einem Rohransatz des Vakuumgefäßes, über den von außen eine kräftige Spule gesteckt ist. Diese läßt sich durch den gleichen Handgriff erregen und an einem Schnurzug hochheben und bewirkt dadurch eine sanfte Bewegung der Teile R und P im Vakuum.

Eine Messung geht nun so vor sich, daß man bei geerdetem Elektrometer die Messingplatte P hochhebt, dann enterdet, die Platte wieder senkt und nun mittels der aus Fig. 12 ersichtlichen Potentiometerschaltung die Legierung so weit

negativ lädt, bis ihr positives Potential gegenüber dem Messing kompensiert ist, und das Elektrometer keinen Ausschlag gegenüber seinem geerdeten Zustand anzeigt. Das Voltmeter V gibt dann sofort den Zahlenwert des Kontaktpotentials an. Das Meßverfahren ist also außerordentlich handlich und zudem vor allem wegen der mit dem Elektrometer angewandten Nullmethode, sehr zuverlässig. Zu seiner Erprobung wurden die Kontaktpotentialdifferenzen Messing-Kupfer und Messing-Zink mehrfach durch je 12 Einzelmessungen bestimmt. Bei der am schlechtesten ausgefallenen Reihe betrug der mittlere Fehler einer Einzelbeobachtung nur 0,0052 Volt.

b) *Ergebnisse.* In Fig. 14 ist eine über nahezu drei Stunden erstreckte Meßreihe wiedergegeben. Abszisse ist die Beob-

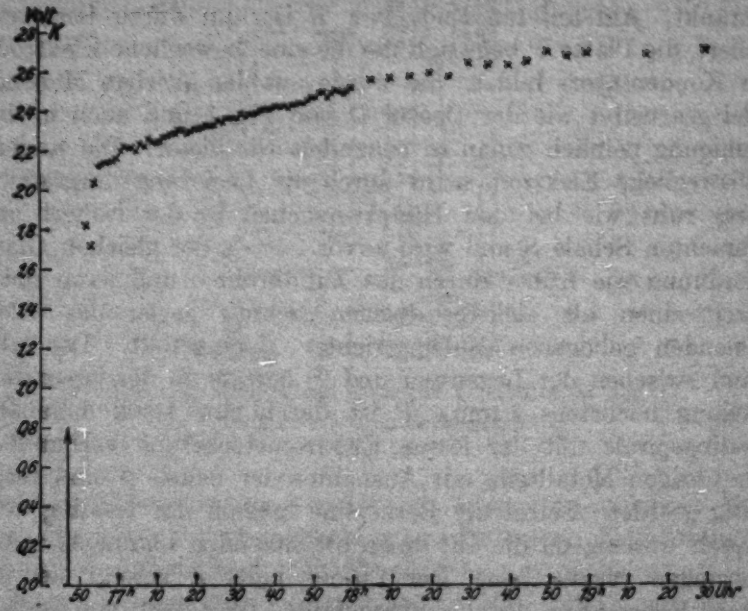


Fig. 14

achtungszeit, Ordinate das Kontaktpotential: K-Na-Legierung-Messing. Der Pfeil am Anfang bedeutet den Zeitpunkt des Einfüllens der Legierung in die Schale. Die Vorbereitung der Legierung sowie alle sonstigen apparativen Maßnahmen wie Trocknung, Kühlung, Güte des Vakuums usw. sind den Verhältnissen bei den Geschwindigkeitsmessungen möglichst genau angeglichen. Die benutzte Legierung entstammt demselben

Vorrat, mit dem auch alle in den Figg. 8—11 aufgeführten Messungen angestellt sind.

Man erkennt in dem Schaubild zunächst am Anfang einen sehr starken Anstieg, der aber nach wenigen Minuten rasch flacher wird.[1]) Dann scheint die Kurve sich asymptotisch einem Höchstwert zu nähern. Daß sie dies wirklich tut, geht aus einer ziemlich zu Anfang der ganzen Untersuchungen aufgenommenen Kurve hervor, die sich über die Zeit von vier Wochen erstreckt. Auch in dieser langen Zeit stieg das Kontaktpotential — offenbar infolge der Einwirkung von Luft- und Dampfresten — ständig ähnlich wie in der Figur an, jedoch in der letzten Zeit schon äußerst flach. Wir sehen von der Wiedergabe dieser alten Kurve ab, da ihre Ordinaten infolge einer sehr viel primitiveren Herstellungsweise der Legierung wesentlich von den hier gültigen Werten abweichen. Bemerkenswert ist nur noch, daß jedesmal, wenn das Vakuum durch mehrstündiges Pumpen (Stufenstrahlpumpe von Hanff & Buest) wieder verbessert wurde, die Kurve des Kontaktpotentials eine kleine Einsenkung von durchschnittlich 0,05 Volt erlitt, die nach wenigen Stunden wieder verschwand.

Abgesehen von dem allgemeinen Anstieg zeigt die Fig. 14 fortgesetzte unregelmäßige Schwankungen des Kontaktpotentials, die bis fast 0,1 Volt betragen. Diese Werte liegen sehr weit oberhalb der Meßgenauigkeit, die den oben angeführten mittleren Fehler von $\pm$ 0,0052 Volt wohl nur um wenig übertreffen dürfte. Die Schwankungen müssen daher als durchaus reell angesehen werden, bedingt durch irgendwelche Veränderungen in der Oberfläche der Legierung, und man muß mit ihrem Vorhandensein beim Vergleich der Geschwindigkeiten rechnen.

---

1) Nebenbei sei bemerkt, daß bei dieser wie bei der weiter unten erwähnten älteren Kurve jedesmal ganz zu Anfang sofort nach Eingießen der Legierung eine starke Aufladung des Elektrometers zu beobachten war, wenn man es enterdete, obwohl der Versuchsraum sorgfältig gegen Licht geschützt war. Es handelt sich hier offenbar um Elektronen, die aus der ganz frischen Oberfläche in großer Menge von selbst austreten. Der Elektronenstrom nahm dann jedesmal mit der Zeit rasch ab, und nach etwa 5 Minuten konnte mit der ersten Kontaktpotentialmessung begonnen werden, anfänglich unter Korrektur des schwachen Ganges, den das Elektrometer dann noch durch diese Dunkelelektronen erfuhr. Nach weiteren 5 Minuten war ihr Einfluß völlig verschwunden.

Es ist übrigens klar, daß die ganze Kurve 14 nur als ein Einzelbeispiel für das Verhalten des Kontaktpotentials gelten kann, aber mehr brauchen wir auch nicht. Wie es auch die schon erwähnte alte Kurve tut, so würden neue Messungen in den Einzelheiten von Mal zu Mal infolge kleiner zufälliger Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen von Kurve 14 abweichen, und man muß annehmen, daß auch der Verlauf des Kontaktpotentials während der Geschwindigkeitsmessungen von III selbst durch die Kurve 14 nur annähernd wiedergegeben wird. Allem Anschein nach ging dort der Anstieg nicht so steil vor sich, sonst müßte man in den p-Werten der Reihen I bis V eine deutlichere Abnahme mit der Zeit finden.

4. Winkel

Zur Berechnung der Austrittsrichtung der Elektronen aus der Legierungsoberfläche nach den Ansätzen von II. 2. e) brauchen wir einen Zahlenwert für das Kontaktpotential. Bei dessen großer Veränderlichkeit hat es natürlich nur Sinn, einen mittleren Wert herauszugreifen, der die Verhältnisse zur Zeit der Geschwindigkeitsmessungen möglichst angenähert wiedergibt. Eine untere Grenze für diesen Wert können wir aus den Werten p der Reihen I bis III selbst entnehmen. Es ist nämlich sicher, daß auch die durch die grüne Linie a ausgelösten Elektronen noch eine, wenn auch kleine, von Null verschiedene Austrittsgeschwindigkeit p_0 besitzen müssen. Das bedeutet nach der Zusammensetzung der für Grün zwischen 1,29 und 1,08 Volt schwankenden Werte p aus $p_0 - K + P$ ($P = 3{,}5$ Volt), daß das Kontaktpotential $K = p_0 + P - p$ bei diesen Messungen größer als 2,21 bis 2,42 Volt, also im Mittel größer als 2,32 Volt gewesen sein muß. Unter Annahme eines kleinen p_0 von nur einigen Hunderteln eines Volt ergibt sich danach etwa $K = 2{,}4$ Volt, was mit dem mittleren Ordinatenwert der Kurve 14 in gutem Einklang steht. Wir legen demnach allen folgenden Betrachtungen als Mittelwert des Kontaktpotentials diesen Betrag $K = 2{,}4$ Volt zugrunde.

Jetzt gestaltet sich die zahlenmäßige Ausrechnung des früher definierten Winkels α folgendermaßen: Wir fassen in den Reihen I bis IV nach Maßgabe der Tab. 1 alle unter gleichen Bedingungen angestellten Beobachtungen zu Gruppen zusammen und berechnen innerhalb jeder Gruppe für jede der

vier Elektronenendgeschwindigkeiten, die den Linien a, b, c, d entsprechen, durch Mittelbildung einen Durchschnittswert p. Aus diesem ergibt sich dann leicht das für die Rechnung nötige Magnetfeld H und die lineare Geschwindigkeit u_0. Das elektrische Feld E ist mit der Kenntnis von K ebenfalls nach II. 2. e) berechenbar. Damit läßt sich dann die früher skizzierte Berechnung von α ohne Schwierigkeit durchführen. Man gelangt zu den Werten der folgenden Tab. 4. In dieser sind noch eine Reihe weiterer Winkel angegeben, die die geo-

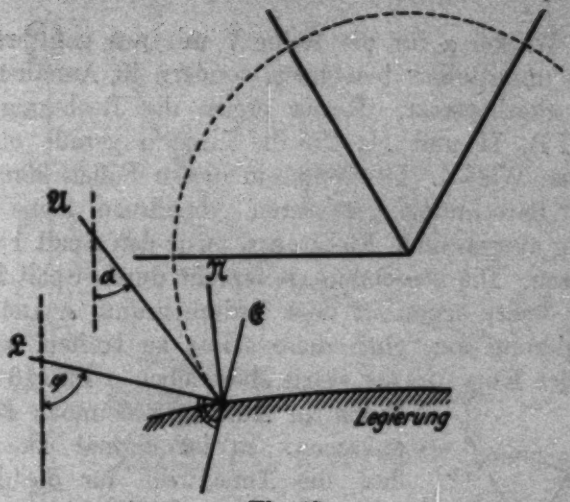


Fig. 15

metrischen Verhältnisse bei den verschiedenen Versuchen im einzelnen beleuchten. Ihre Bedeutung geht aus der Fig. 15 und den folgenden Abkürzungen hervor: Es ist

$\mathfrak{L}$ = Richtung des Lichts,
$\mathfrak{E}$ = dessen elektrischer Vektor im Falle des selektiven Effekts,
$\mathfrak{A}$ = Austrittsrichtung der zur Messung gelangenden Elektronen,
$\mathfrak{N}$ = Normale der Legierungsoberfläche.

Wegen der Neigung der Legierungsoberfläche um 5° gegen die Horizontalebene wird

$$\sphericalangle(\mathfrak{L}, \mathfrak{N}) = \varphi - 5°, \quad \sphericalangle(\mathfrak{E}, \mathfrak{N}) = 95° - \varphi, \quad \sphericalangle(\mathfrak{A}, \mathfrak{N}) = \alpha - 5°,$$
$$\sphericalangle(\mathfrak{A}, \mathfrak{E}) = 90° - \varphi + \alpha.$$

Tabelle 4

Reihe:	I A				I B, II, III				IV	V
$\sphericalangle\,\varphi$	70°				70°				77°	80°
$\sphericalangle$ (L, R)	65°				65°				72°	75°
$\sphericalangle$ (E, R)	25°				25°				18°	15°
Linie:	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*b*	—
$\sphericalangle\,\alpha$	35,8°	28,1°	27,7°	27,1°	—	47,8°	43,0°	38,4°	14,9°	15°
$\sphericalangle$ (A, R)	30,8°	23,1°	22,7°	22,1°	—	42,8°	38,0°	33,4°	9,9°	10°
$\sphericalangle$ (A, E)	55,8°	48,1°	47,7°	47,1°	—	67,8°	63,0°	58,4°	27,9°	25°

Der Winkel α für die Reihe V mit nur gefiltertem Licht ist nicht unmittelbar berechnet, sondern in Annäherung dem von IV gleichgesetzt. Ferner ergibt die Rechnung bei den Reihen I B, II und III für die Linie *a* gerade eben einen imaginären Winkel. Das heißt, in diesen Fällen können unter den zur Berechnung gemachten Annahmen keine von der Legierung ausgehenden Elektronen mehr den Spalt 1 senkrecht durchsetzen. Die berechnete, senkrecht durch Spalt 1 gehende Zykloide kehrt schon in dem Zwischenraum zwischen Spalt und Legierung um, ohne diese selbst zu treffen, wie es die gestrichelte Kurve in der stark übertriebenen Fig. 16 andeutet.

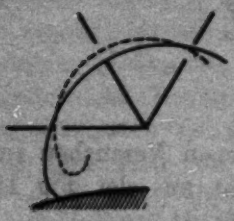


Fig. 16

Wenn im Auffänger dennoch Elektronen ankamen, so ist einmal zu beachten, daß die Annahmen für die Rechnung gegenüber der Wirklichkeit mehrfach idealisiert waren. Außerdem treten ja wegen der endlichen Ausdehnung der Spalte immer Elektronen in einem gewissen um den senkrechten Durchgang streuenden Bereich von Winkeln in die Meßeinrichtung ein (vgl. die ausgezogene Kurve der Fig. 16). Immerhin muß man annehmen, daß der Austritt aus der Legierung bei diesen Versuchen streifend erfolgte.

Im ganzen zeigt die Tab. 4, daß die geometrischen Verhältnisse für die bei den verschiedenen Versuchen ausgelösten Elektronen weitgehend variieren. Der Elektronenaustritt aus der Oberfläche der Legierung erfolgt unter Winkeln (A, R) gegen die Flächennormale, die zwischen 9,9 und 90° schwanken. Die Fälle erstrecken sich also von fast senkrechtem bis zu streifendem Austritt. Außerdem ist im Falle des selektiven

Effekts die Lage des elektrischen Vektors, den man ja hierbei für den Elektronenaustritt verantwortlich macht, gegenüber der Richtung der ausgelösten Elektronen von besonderem Interesse. Der hierfür maßgebende Winkel ($\mathfrak{A}$, $\mathfrak{E}$) schwankt von 25° bis weit über 90° im Fall der Linie *a* bei den Reihen I B, II und III. Denn hier schließt die Elektronenbahn schon mit der Flächennormale einen Winkel von etwa 90° ein, und der elektrische Vektor ist hiergegen nochmal um 25° geneigt. Die Auslösung der Elektronen erfolgt also in den verschiedenen Fällen zwischen Richtungen, die fast mit dem elektrischen

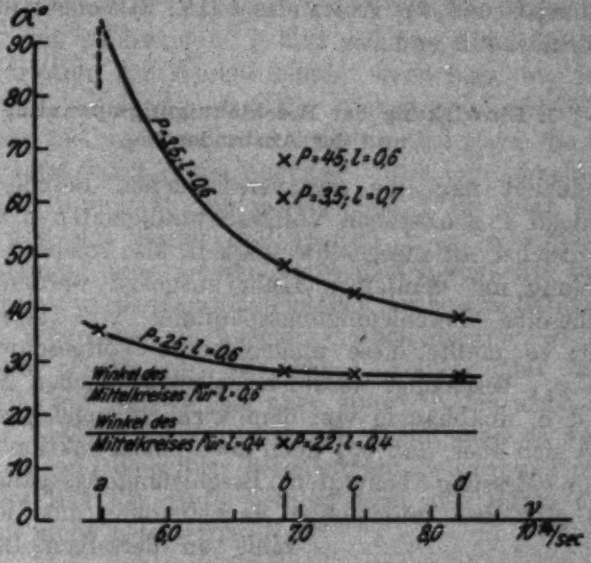


Fig. 17

Vektor zusammenfallen und — was besonders bemerkenswert ist — solchen, die um mehr als 90° gegen ihn verdreht sind.

Wir stellen die berechneten Werte des Winkels α, der sich vom wirklichen Austrittswinkel nur um 5° unterscheidet, auch noch graphisch dar in der Fig. 17, um seine Abhängigkeit von den verschiedenen Versuchsbedingungen deutlicher zu machen. Die Abszisse bedeutet die Frequenz des auslösenden Lichts, ist also proportional der Austrittsenergie der Elektronen. Hinzugefügt sind noch zwei Werte α für die blaue Linie unter Bedingungen, die von den in Reihe I bis V benutzten abweichen. Die Winkel nähern sich nach dieser Dar-

stellung asymptotisch mit wachsender Elektronenanfangsgeschwindigkeit dem Winkel α des durch die drei Spalten gehenden Mittelkreises. Sie wachsen mit zunehmender Beschleunigungsspannung P einerseits, andererseits mit zunehmendem Abstand l der Legierung. Diese beiden letzten Eigenschaften sind für das Folgende wichtig. — Es muß aber nochmals ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die angeführten Zahlenwerte nur den Sinn erster Annäherungen an die tatsächlichen Verhältnisse besitzen. Denn in Wirklichkeit schwanken die Winkel infolge der Veränderlichkeit des Kontaktpotentials und des Abstandes l (IV. 2) sicher von Fall zu Fall merklich hin und her.

5. Einwirkung der Beschleunigungsspannung und des Abstandes l

Reduziert man die mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen P gemessenen Voltgeschwindigkeiten p von Elektronen gleicher Anfangsgeschwindigkeit, also solchen, die durch Bestrahlung mit demselben Licht ausgelöst werden, auf ein und dieselbe Beschleunigungsspannung von beispielsweise 3,5 Volt, so müßte diese umgerechnete Voltgeschwindigkeit, die mit $p_{3,5}$ bezeichnet werde, bei allen Versuchen gleich ausfallen, d. d. unabhängig von dem wirklich angelegten P sein. Es zeigt sich aber, daß $p_{3,5}$ doch noch eine Funktion der wirklich zur Messung benutzten Beschleunigungsspannung ist. Fig. 18 gibt drei unmittelbar nacheinander mit der blauen Linie an derselben Legierungsfläche gemessene und auf $P = 3{,}5$ reduzierte Werte $p_{3,5}$ in Abhängigkeit des angelegten P. Der Punkt $P = 3{,}5$ Volt ist dabei zweimal vollkommen identisch bestimmt in der Reihenfolge mit den anderen: 3,5; 4,5; 2,5; 3,5. Die hierin sich zeigende Abnahme von $p_{3,5}$ mit wachsendem P fällt auch sofort auf beim Vergleich der Reihen I A und I B in Fig. 8, die mit 2,5 bzw. 3,5 Volt aufgenommen und auf 3,5 Volt reduziert sind. Hand in Hand mit dieser Abhängigkeit beobachtet man ein starkes Anwachsen der Elektronen-

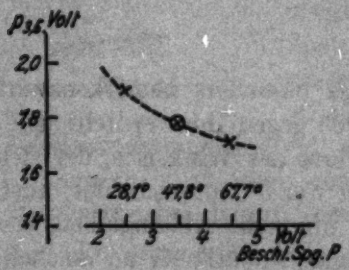


Fig. 18

intensität beim Übergang von $P = 2{,}5$ zu 3,5 Volt und eine geringe Abnahme beim Weiterschreiten zu 4,5 Volt. Aus diesem Grunde sind auch die Hauptreihen II und III mit $P = 3{,}5$ Volt aufgenommen. Ein unmittelbarer Grund für die Geschwindigkeitsabnahme läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Tatsache ist nur nach dem Obigen, daß mit wachsendem P der Austrittswinkel der Elektronen gegen die Flächennormale stark wächst. Die Fig. 17 gibt die den drei Punkten von Fig. 18 zugehörigen Winkel α über der Abszisse b in den drei Werten für $l = 0{,}6$. Diese Winkelwerte sind auch in Fig. 18 den Punkten beigeschrieben. Die beobachtete Abnahme von $p_{3,5}$ mit wachsendem P läßt sich im Zusammenhang mit dieser Variation der Winkel deuten, wenn man, was immerhin denkbar ist, annimmt, daß die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen mit wachsendem Austrittswinkel gegen die Flächennormale tatsächlich etwas abnimmt. Die vorübergehende Zunahme der Intensität mit wachsendem P ist dann so zu erklären, daß das durch die Spalten 1, 2, 3 ausgeblendete Strahlenbündel mit wachsendem Winkel α zunächst von einem immer größer werdenden Flächenstück der bestrahlten Legierung ausgeht. Wenn aber der Ausgang endlich streifend wird, nimmt die Fläche wieder ab. Die ganze Abhängigkeit der Endgeschwindigkeit von P ist aber sofort bedeutungslos, wenn man nur Elektronengeschwindigkeiten miteinander vergleicht, die mit ein und derselben Beschleunigungsspannung gewonnen sind. Das Ziel der Untersuchung wird also durch diese Erscheinung nicht beeinträchtigt.

Störender als die Änderung der Beschleunigungsspannung wirkt die nach IV. 2 unvermeidbare, häufige Änderung des Abstandes l durch Erschütterungen. Auch in diesem Fall ändern sich nach Fig. 17 die Winkel und damit die Austrittsgeschwindigkeit der zur Messung gelangenden Elektronen. In der Tat rücken die einzelnen, 3—9 Punkte enthaltenden Beobachtungsgruppen, die jeweils der Bestrahlung mit einer bestimmten Linie entsprechen und unter sich immer durch kleine Erschütterungen beim Umstellen des Spektrums auf die nächste Linie getrennt sind, ziemlich stark gegen ihre mittlere Lage auf und ab, besonders deutlich bei den Reihen II und III, wo die Austrittswinkel groß sind. Aber auch dieser Nachteil bleibt auf den Vergleich zwischen normalem und selektivem Effekt

ohne Einfluß, wenn man diesen auf die Einzelgruppen beschränkt, während deren Dauer sicher keine merkliche Abstandsänderung mehr stattfand.

6. Sonstige Einflüsse

Es bleibt zu erinnern, daß die Alkalimetallegierung in ihren lichtelektrischen Eigenschaften überhaupt auch noch in starkem Maß von unbekannten Vorgängen an ihrer Oberfläche selbst abhängig ist[1]), und zwar an ein und derselben Fläche sowohl, wie von einer zur anderen neu hergestellten Fläche. Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit rückt beim selektiven wie beim normalen Effekt willkürlich hin und her. Das Verhältnis $M_s : M_n$ ist großen Schwankungen unterworfen u. a. m. Daher ist es begreiflich, daß auch die Geschwindigkeitsmittelwerte der verschiedenen Reihen I bis V ziemlich voneinander abweichen, und man kann erwarten, daß auch innerhalb jeder einzelnen Reihe Schwankungen in den Geschwindigkeiten auftreten, deren Ursachen in Veränderungen der Legierungsoberfläche zu suchen sind. Freilich werden solche auch immer mit Kontaktpotentialänderungen Hand in Hand gehen.

Als Endergebnis der Diskussion aller Fehlermöglichkeiten ist also folgendes festzuhalten: Der Vergleich der selektiven Geschwindigkeiten mit den normalen bei den Beobachtungsreihen I bis V ist sicher innerhalb einer jeden zusammenhängenden Beobachtungsgruppe zulässig, die ohne Erneuerung der Legierungsoberfläche und ohne Verstellung des Spektrums mit einer einzigen Quecksilberlinie erhalten ist. Als Fehler gehen hierbei nur noch ein die unvermeidlichen Schwankungen des Kontaktpotentials, die bis fast 0,1 Volt betragen können, und die zuletzt genannten möglichen Einflüsse durch Veränderungen in der Oberfläche, die man notwendig in Kauf nehmen muß. Sonst sind die Versuchsbedingungen innerhalb einer jeden solchen Gruppe für alle Beobachtungspunkte streng dieselben. Dies gilt selbst für die Größe der Austrittswinkel. Denn wir wissen aus den Schaubildern der Figg. 8—11, daß

1) Vgl. hierüber zusammenfassend: R. Pohl, Die Naturw. 14. S. 213. 1926.

die normalen und selektiven Endgeschwindigkeiten p sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden, und dann führt ja die Berechnung nach II. 2. e) auch auf gleiche Winkel α.

V. Ergebnisse

1. Gleichheit der Geschwindigkeiten

Zum endgültigen Vergleich der Geschwindigkeiten sind noch die Intensitätsverhältnisse $M_s : M_n$ der Tabb. 2 und 3 bei selektivem und normalem Effekt besonders zu beachten. Zwar schwanken sie, wie bei der Veränderlichkeit der Oberflächenbeschaffenheit nicht anders zu erwarten ist, bei gleicher Wellenlänge von Fall zu Fall stark, doch läßt ihre Größenordnung keinen Zweifel zu, daß die Anordnung bei den Versuchen den selektiven bzw. den normalen Effekt tatsächlich in aller Schärfe wiedergab. Wir stellen in Tab. 5 zum Vergleich noch die Mittel unserer Verhältnisse $M_s : M_n$ mit den entsprechenden Werten zusammen, die einem Schaubild aus einer der ersten Mengenuntersuchungen der Herren Pohl und Pringsheim entnommen sind.[1]) Die Selektivität tritt demnach in den vorliegenden Messungen noch schärfer hervor als bei den alten von den Herren Pohl und Pringsheim. Unsere Zahlen stehen übrigens auch in gutem Einklang mit den Angaben von Hrn. K. Farwig[2]), der im selektiven Wellenlängengebiet der Legierung für $M_s : M_n$ Werte von 25 bis 30 findet. Bei den anderen Meßreihen I, IV und V, deren Zahlendaten nicht tabellarisch wiedergegeben sind, entsprechen die Mengenverhältnisse ebenfalls im wesentlichen den hier aufgeführten Zahlen.

Tabelle 5

Linie	$M_s : M_n$	
	hier (Mittel)	Pohl
a	3,5	1,0
b	23,2	12,5
c	20,7	14,4
d	26,6	10,6

1) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 12. S. 215. 1910.

2) K. Farwig, Zeitschr. f. Phys. 21. S. 38. 1924.

Hiermit können wir den Meßreihen I bis V mit aller Bestimmtheit das Hauptergebnis der ganzen Untersuchung entnehmen: *Die Geschwindigkeit der durch den selektiven lichtelektrischen Effekt an Kalium-Natriumlegierung ausgelösten Elektronen fällt in dem ganzen untersuchten Wellenlängengebiet von 546 bis 365 μμ, also über den größten Teil des selektiven Mengenmaximums, im wesentlichen zusammen mit der Elektronengeschwindigkeit des normalen Effekts, obwohl die Mengen der in beiden Fällen ausgelösten Elektronen ungeheuer verschieden sind.*

Nach der Winkelzusammenstellung von IV, 4 gilt diese Übereinstimmung der Geschwindigkeiten auch für einen außerordentlich großen Winkelbereich von fast senkrechtem bis zu streifendem Austritt der Elektronen aus der bestrahlten Fläche, und gleichzeitig, was noch bemerkenswerter ist, unter Winkeln der Elektronenaustrittsrichtung beim selektiven Effekt gegen den elektrischen Vektor des Lichts, die sich von kleinen Werten bis weit über 90° erstrecken.

Die kleinen Schwankungen, die die Geschwindigkeitswerte p des selektiven oder normalen Effekts innerhalb der einzelnen Gruppen unter sich noch aufweisen, dürfen wohl ohne Bedenken den Variationen des Kontaktpotentials und sonstigen Veränderungen der lichtempfindlichen Oberfläche zugeschrieben werden. Bei den Punkten des normalen Effekts tritt noch eine erhöhte Meßunsicherheit hinzu, da dabei die Elektrometerausschläge oft nur sehr klein ausfielen. Man darf nämlich überhaupt beim Vergleich der Punkte in den fünf Meßreihen nie außer Acht lassen, daß die normalen Geschwindigkeiten p aus Messungen abgeleitet sind, bei denen die Elektronenintensität meist 10 bis 40 mal kleiner war als bei den selektiven Werten, und doch mußten sie alle abwechselnd unmittelbar nacheinander mit demselben Elektrometer bei gleichbleibender Empfindlichkeit gemessen werden.

2. Sekundäre Unterschiede

a) Bei sehr genauer Prüfung scheinen die selektiven Geschwindigkeiten p der Reihen bei allen benutzten Wellenlängen systematisch um einen kleinen Betrag größer zu sein als die normalen. Berechnet man aus den p-Werten der unter gleichen Bedingungen erhaltenen Reihen II und III für jede Farbe

und jeden der beiden lichtelektrischen Effekte das Mittel, so findet man durch Differenzbildung, daß die Geschwindigkeit der selektiven Elektronen die der normalen

bei der Linie *a* um 0,033 Volt,
„ „ „ *b* „ 0,033 „
„ „ „ *c* „ 0,016 „
„ „ „ *d* „ 0,023 „

durchschnittlich übertrifft. Es scheint nach genauer Prüfung kein Anhaltspunkt dafür vorhanden, daß diese Verschiedenheit auf einen systematischen Fehler zurückzuführen sei, den die Apparatur hervorruft, wenn man von einem Effekt zum anderen übergeht. Vielmehr ist dieser kleine Unterschied möglicherweise reell, wenn man auch den angeführten Ziffern natürlich keine quantitative Bedeutung beimessen darf, da sie an der Grenze der Meßgenauigkeit liegen.[1]) Das Ergebnis des Geschwindigkeitsvergleichs im vorigen Abschnitt wird aber durch diese Feststellung nicht beeinträchtigt. Denn wenn auch wirklich kleine Unterschiede in den Geschwindigkeiten vorhanden sein mögen, so sind sie doch sicher von so untergeordneter Bedeutung, daß sie aus der Betrachtung dann ausscheiden müssen, wenn man der doch im wesentlichen nachgewiesenen Übereinstimmung der Geschwindigkeiten beider Effekte die wirklich enorme Mengenverschiedenheit gegenüberstellt.

Daß übrigens beide Effekte sich sicher nicht nur in den Elektronenmengen deutlich unterscheiden, geht auch noch aus den folgenden Feststellungen hervor, die sich nebenbei aus den Messungen ergeben.

b) Die Halbwertsbreiten (vgl. III) sind bei Bestrahlung mit gleicher Lichtart von Fall zu Fall recht konstant, doch zeigen sie bei den zwei Effekten sehr verschiedenes Verhalten als Funktion von ν. Die Mittel zusammengehöriger Werte HB aus den Tabb. 2 und 3 sind in der Fig. 19 in Abhängigkeit von der Schwingungszahl aufgetragen. Im Gegensatz zu dem Befund Hrn. Ramsauers an edleren Metallen[2]) steigt die Halb-

1) Es ist nicht anzunehmen, daß diese Unterschiede mit den von Hrn. Ives angegebenen identisch sind (vgl. I. 2. d). Denn mit der viel groberen elektrischen Methode, die er anwandte, wären so kleine Differenzen in den Geschwindigkeiten überhaupt nicht nachweisbar.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**. S. 1121. 1914.

wertsbreite des normalen Effekts bei unserer Legierung nicht proportional ν an, sondern überschreitet mit zunehmendem ν ein Maximum bei etwa $\nu = 7{,}5 \cdot 10^{14}$/sec, entsprechend $\lambda = 400\,\mu\mu$.

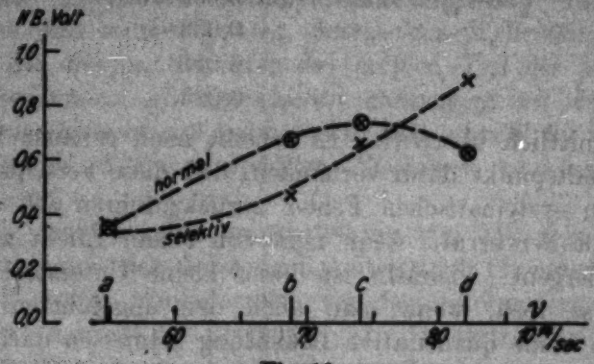


Fig. 19

c) Ein genauer Überblick über die Werte des Intensitätsverhältnisses $M_s : M_n$ in den Tabb. 2 und 3 zeigt, daß dieses innerhalb jeder längeren, zusammenhängenden Einzelgruppe von Beobachtungen mit fortschreitender Zeit abnimmt. Dies bedeutet, daß die Empfindlichkeit der Legierung für den selektiven Effekt rascher verschwindet als für den normalen. Man erkennt die gleiche Eigentümlichkeit auch aus der ver-

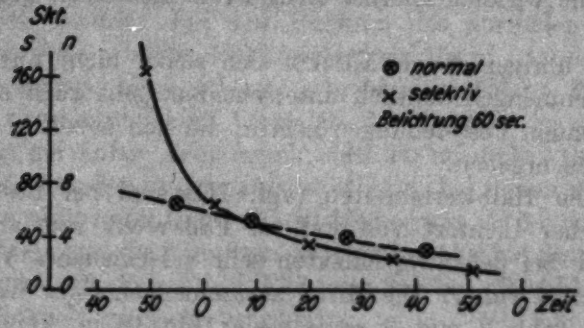


Fig. 20

schieden raschen Abnahme der Elektrometerausschläge für die beiden Effekte, wie sie in Fig. 7 wiedergegeben wurde, oder noch schöner in Fig. 20, die den Intensitätsabfall der Kurvenmaxima zeigt, wie er nacheinander bei der Bestimmung der Punkte von Reihe V mit gefiltertem weißem Quecksilberlicht gefunden wurde.

3. Weitere Ergebnisse

a) Mit Hilfe des in IV. 4. abgeleiteten Mittelwertes für das Kontaktpotential $K = 2{,}4$ Volt lassen sich nun auch Zahlenwerte für die wahren Austrittsgeschwindigkeiten p_0 selbst angeben. Nach III hängen diese mit den gemessenen Geschwindigkeiten p, dem Kontaktpotential K und der Beschleunigungsspannung P zusammen, nach der Gleichung: $p_0 = p + K - P$ Volt. Vereinigt man in den Meßreihen II und III, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen sind, zusammengehörige Werte p zu Mitteln, so gelangt man mittels dieser Gleichung zu den in Tab. 6 wiedergegebenen Anfangs-

Tabelle 6

Linie	Normal p_0 Volt	Selektiv p_0 Volt
a	0,125	0,158
b	0,596	0,629
c	0,765	0,781
d	1,079	1,102

geschwindigkeiten p_0, die freilich nur den Sinn von ersten Näherungswerten beanspruchen dürfen. Denn einmal sind zu ihrer Gewinnung schon Meßpunkte zusammengefaßt, die sich wegen der früher besprochenen Fehlerquellen überhaupt nur mit Vorbehalt vergleichen lassen, und dann kommt vor allem durch den Näherungswert des Kontaktpotentials noch eine weitere Unsicherheit hinzu, so daß möglicherweise die ganzen Werte der Tabelle sämtlich noch um eine kleine additive Konstante zu korrigieren wären.

b) Trägt man die Anfangsgeschwindigkeiten p_0 als Funktion der Frequenz ν des eingestrahlten Lichts auf, so erhält man das Schaubild der Fig. 21. Dieses zeigt, daß sich die Abhängigkeit sowohl im Fall des normalen wie in dem des selektiven Effekts sehr gut durch eine Gerade darstellen läßt, und zwar ist diese Linearität bedeutend besser gesichert als die absolute Größe der p_0 in Tab. 6 selbst. Denn hier kommt es wieder nur auf die Differenzen zwischen den zu verschiedenem ν gehörenden Werten p_0 an, und diese sind von dem unsicheren Zahlenwert K des Kontaktpotentials unabhängig. Diese Darstellung der Anfangsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit

von der Frequenz des Lichts durch eine Gerade ist nicht zu verwechseln mit den Bestimmungen lichtelektrischer Höchstgeschwindigkeiten zur Gewinnung des Planckschen Wirkungsquantums h. Denn unsere p_0 sind keine maximalen Geschwindigkeiten, sondern solche der größten Elektronenhäufigkeit. Für diese darf man von vornherein gar keinen so einfachen

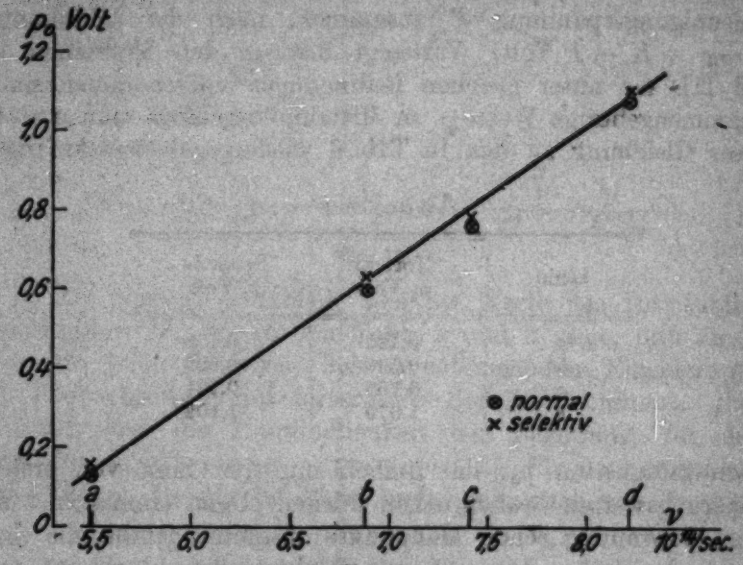


Fig. 21

Zusammenhang mit h erwarten, ebensowenig Hr. Ramsauer[1]) mit seinen Geraden für edlere Metalle, die sich ebenfalls auf solche Geschwindigkeiten beziehen, eine h-Bestimmung beabsichtigte.[2]) Im Gegenteil ist es hier wie bei der angeführten Arbeit außerordentlich überraschend, daß diese Geschwindigkeiten größter Elektronenhäufigkeit überhaupt linear mit der Frequenz des Lichts anwachsen. Aus der Neigung unserer Geraden berechnet sich eine Konstante, die mit dem für die Höchstgeschwindigkeiten geltenden Planckschen h auf wenige

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 1121. 1914.

2) Deswegen ist auch die Aufnahme dieser Beobachtungen in die Zusammenstellung Hrn. Ladenburgs „Plancks elementares Wirkungsquantum und die Methoden zu seiner Messung“ (Jahrb. d. Rad. u. El. 17. S. 93. 1920) nicht angebracht und kann leicht zu einer irrtümlichen Beurteilung dieser Untersuchungen führen.

Prozent übereinstimmt, während die Neigungskonstanten von Hrn. Ramsauers Geraden sich wesentlich von h unterscheiden. Dies bedeutet, daß für die Kalium–Natriumlegierung die Energie der größten Elektronenmenge hinter der von Millikan gemessenen Höchstenergie der schnellsten Elektronen für alle Frequenzen des Lichts um nahe dieselbe Differenz zurückbleibt, während für die Ramsauerschen Kurven andere Zusammenhänge gelten, wie es sich auch in dem verschiedenen Verhalten der Halbwertsbreiten zeigt.[1])

VI. Zusammenfassung

Es wird die Frage untersucht, ob der bekannten außerordentlichen Verschiedenheit der Elektronenmengen beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt auch eine ähnliche Verschiedenheit in den Elektronengeschwindigkeiten entspricht, oder ob diese in beiden Fällen übereinstimmen. Zu diesem Zweck wird die Geschwindigkeit der durch den selektiven Effekt an Kalium–Natriumlegierung ausgelösten Elektronen bei den Wellenlängen 546, 436, 405 und 365 $\mu\mu$ des Quecksilberbogens durch Ablenkung im homogenen Magnetfeld bestimmt und mit der jeweils gleichzeitig gemessenen Elektronengeschwindigkeit des normalen Effekts verglichen. Es handelt sich dabei stets um die Voltgeschwindigkeiten der in maximaler Menge austretenden, nicht um Höchstenergien der schnellsten Elektronen. Eine eingehende Diskussion der Fehlermöglichkeiten beweist die Stichhaltigkeit des Vergleichs.

Ergebnisse

1. Gleichheit der Geschwindigkeiten

Die Elektronengeschwindigkeiten beider Effekte sind in dem ganzen untersuchten Wellenlängengebiet im wesentlichen identisch. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz des Lichts ist also für den selektiven Effekt dieselbe wie für den normalen. Dies gilt für einen sehr großen Bereich

1) Diese Verschiedenheit macht es sehr zweifelhaft, ob man überhaupt die an Alkalimetallen gefundenen Beziehungen ohne weiteres auf edlere Metalle übertragen darf, wie dies auch schon Hr. Ramsauer bei seiner Erwiderung auf Hrn. Millikans Kritik hervorgehoben hat (Ann. d. Phys. 52. S. 483. 1917).

des Winkels zwischen Elektronenaustrittsrichtung und der Normalen der bestrahlten Fläche einerseits, wie des Winkels zwischen der Austrittsrichtung und dem elektrischen Vektor des Lichts beim selektiven Effekt andererseits. Die beiden Effekte unterscheiden sich also im Gegensatz zu der ungeheueren Verschiedenheit ihrer Elektronenmengen hinsichtlich der Geschwindigkeiten der Elektronen nicht.

2. Sekundäre Unterschiede

a) Innerhalb dieser im wesentlichen nachgewiesenen Übereinstimmung beider Effekte scheint die Geschwindigkeit der selektiven Elektronen die der normalen um einen sehr kleinen, von der Wellenlänge unabhängigen Betrag von einigen Hunderteln eines Volt zu übertreffen, falls man solchen Mittelwerten, die klein sind gegenüber der erreichten Einzelmeßgenauigkeit, überhaupt Realität zusprechen darf.

b) Die Breite des Geschwindigkeitsbereichs wächst beim selektiven Effekt mit der Schwingungsdauer des Lichts ständig an, während sie beim normalen Effekt ein Maximum bei $\lambda = 400\ \mu\mu$ aufweist.

c) Die zeitliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Legierung schreitet für den selektiven Effekt rascher fort als für den normalen.

3. Weitere Ergebnisse

a) Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Kalium–Natriumlegierung und Messing wird in einer besonderen Anordnung untersucht. Sie wächst vom Zeitpunkt der Herstellung einer frischen Legierungsoberfläche ab im Vakuum erst rasch, dann langsamer werdend an, um sich einem Höchstwert asymptotisch zu nähern. Ihr Wert ist außerdem ständigen kleinen Schwankungen unterworfen, die offenbar auf Veränderungen der Legierungsfläche durch angreifende Gasreste zurückzuführen sind. Während der Anfangsperiode ergibt sich im Mittel der ungefähre Wert von 2,4 Volt.

b) Mit Hilfe dieses Zahlenwertes werden für die Geschwindigkeiten der Elektronen beim Verlassen der lichtempfindlichen Fläche angenäherte Absolutwerte abgeleitet.

c) Obwohl es sich nicht um Höchstgeschwindigkeiten, sondern um solche größter Elektronenhäufigkeit handelt, wird

ihre Abhängigkeit von der Frequenz des Lichts bei beiden Effekten gut durch eine Gerade dargestellt. Die Geradenneigung gestattet die Verknüpfung der Geschwindigkeiten größter Elektronenmenge mit den Höchstgeschwindigkeiten.

Hrn. Prof. Dr. Ramsauer spreche ich für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen besten Dank aus. Ebenso danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Unterstützungen verschiedenster Art.

Danzig, Physikalisches Institut d. Technischen Hochschule, Mai 1927.

(Eingegangen 25. Mai 1927)

8. *Zur Theorie des Isotopeneffekts in Linienspektren;*
von Georg Joos

1. Einleitung

Da die Masse des Kerns in den allein einer strengen Rechnung zugänglichen Einelektronensystemen einen zwar kleinen, aber doch im Spektrum noch gut beobachtbaren Einfluß auf die Quantenzustände ausübt, könnte man mit Hilfe der für diese Systeme geltenden Beziehung, daß in der Rydbergzahl

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \tag{1}$$

die Elektronenmasse m zu ersetzen ist durch eine resultierende Masse

$$\mu = \frac{m}{1+\frac{m}{M}} = m\left(1-\frac{m}{M}\right) = m(1-q)\ (M = \text{Kernmasse}), \tag{2}$$

die zu erwartenden Differenzen in den Linienspektren etwaiger Wasserstoff- oder Helium$^+$-Isotopen vorausberechnen. Man erhält ja auf diese Weise bekanntlich den Unterschied der Energiewerte des $2n$-quantigen He^+ gegen den n-quantigen H — diese Systeme haben die Merkmale von Isotopen: gleiches Elektronengebäude, verschiedene Kernmasse — im richtigen Betrag. Die für Einelektronensysteme abgeleitete Formel

$$\frac{\nu_2-\nu_1}{\nu} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = q_H\left(\frac{1}{A_1}-\frac{1}{A_2}\right), \tag{3}$$

wobei $q_H = \frac{m}{M_H}$ ist und A_1 bzw. A_2 die Atomgewichte der beiden Isotopen bedeuten, läßt sich nun nicht ohne weiteres auf höhere Atome, bei denen erst Isotopen im landläufigen Sinn auftreten, anwenden, da die Bewegung der übrigen Elektronen in komplizierter Weise mitwirkt. Andererseits hat die Frage nach der Größe des hier zu erwartenden Effekts ein erhebliches Interesse

gewonnen, nachdem G. Hansen[1]) beim Neon eine Hyperfeinstruktur entdeckt hat, welche nach Zahl und Intensitätsverhältnis der Komponenten sowie nach dem Verhalten im Magnetfeld durchaus den Eindruck macht, als sei sie durch die beiden Neonisotopen 20 und 22 hervorgerufen, im Gegensatz zu der Hyperfeinstruktur der Spektren schwerer Elemente wie Hg oder Tl, bei denen die Isotopie als Ursache ausgeschlossen sein dürfte.[2]) Es soll nun im folgenden die Größe des Effekts für die einer Berechnung zugänglichen Schematisierungen der höheren Atome ermittelt werden, um zu entscheiden, ob die beobachteten Aufspaltungen sich allein durch die verschiedene Kern*masse* erklären lassen oder ob man, wenn die Größenordnung eine andere wird als beobachtet, zu dem Schluß genötigt ist, daß sich in der Aufspaltung bereits der verschiedene *Bau* des Kerns der beiden Isotopen kund tut. Als Modell eines höheren Atoms betrachten wir ein System bestehend aus Kern, Elektronenrumpf und Leuchtelektron und unterscheiden a) Tauchbahnen mit in den Rumpf eindringendem Valenzelektron, b) außerhalb des Rumpfes verlaufende Bahnen, bei denen die Polarisation des Systems Rumpf–Kern in Rechnung zu ziehen ist.

Wir sind uns der Schematisierung, welche diese Einteilung bedeutet und deren Sinn durch die Arbeit von Unsöld[3]) klargestellt ist, wohl bewußt. Ferner legen wir der Rechnung die Quantentheorie in ihrer alten Form zugrunde, da die Anwendung der neueren Methoden am Endergebnis nichts Wesentliches ändert.

2. Der Masseneinfluß bei Einelektronensystemen

Als Vorbereitung für die Berechnung der Tauchbahn wollen wir den Masseneinfluß bei Einelektronensystemen in einer Form, die wir später brauchen, kurz durchrechnen. Wir bezeichnen:

---

1) G. Hansen, Naturw. 15. S. 168. 1927. Auch L. C. Glaser (Würzburger phys.-med. Ges. 52. S. 14. 1927) findet eine Hyperfeinstruktur der Neonlinien. Sein Strukturbild ist jedoch mit unserer Kenntnis der Neon-Isotopen nicht vereinbar.

2) G. Joos, Phys. Ztschr. 26. S. 357. 1925.

3) A. Unsöld, Ann. d. Phys. 82. S. 355. 1927.

Abstand Schwerpunkt–Kern MS mit r_1
Abstand Elektron-Schwerpunkt mS „ r_2
Abstand Elektron–Kern Mm „ $r = r_1 + r_2$.

Wegen

$$M r_1 = m r_2$$

wird

$$r_2 = \frac{r}{1+q}, \quad r_1 = q\frac{r}{1+q}.$$

Damit wird die kinetische Energie des Gesamtsystems

$$(4)\quad \left\{ E_{kin} = \frac{1}{2}\left(\dot r^2 \frac{M q^2}{(1+q)^2} + \dot r^2 \frac{m}{(1+q)^2} + r^2 \dot\varphi^2 \frac{M q^2}{(1+q)^2} + r^2 \dot\varphi^2 \frac{m}{(1+q)^2} \right). \right.$$

Die Hamiltonsche Differentialgleichung lautet

$$(5)\quad \frac{1}{2\mu}\left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 \right\} = W + \frac{e^2 Z}{r}.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right) = \frac{hk}{2\pi}$$

erhält man als radiales Phasenintegral

$$(6)\quad n'h = \oint \sqrt{2\mu W + 2\mu \frac{e^2 Z}{r} - \frac{k^2 h^2}{4\pi^2 r^2}}\, dr.$$

Dieses hat dieselbe Form wie bei unendlich großer Kernmasse, nur ist an Stelle der Elektronenmasse die „resultierende" Masse μ getreten. Durch Auswerten des Integrals und Auflösen nach W erhält man die eingangs angegebene Änderung der Rydbergzahl.

3. Der Einfluß der Kernmasse bei Tauchbahnen

Wir denken uns den Rumpf als starre Kugelschale vom Radius ϱ und Ladung Z_r, deren Zentrum mit dem Kern zusammenfällt. Wir vernachlässigen dabei die durch das Feld des Leuchtelektrons hervorgerufene Verlagerung des Rumpfes, da bei Tauchbahnen die Änderung des Terms, welche durch das Eindringen in den Rumpf hervorgerufen ist, groß ist gegen die durch die Polarisation hervorgerufene Änderung.

Im Kern ist jetzt außer der Kernmasse M noch die Masse $Z_r m$ vereinigt zu denken; ihre Berücksichtigung würde aber nur ein Mitführen der Glieder der Größenordnung $(m/M)^2$ bedeuten, die wir durchweg unterdrücken wollen.

In der Hamiltonschen Differentialgleichung (5) tritt jetzt auf der rechten Seite zu der von der Kernladung herrührenden potentiellen Energie $\frac{e^2 Z}{r}$ noch ein Glied, welches durch die Ladung des Rumpfes bedingt ist und das für $r > \varrho$ den Wert $\frac{-e^2 Z_r}{r}$, für $r < \varrho$ den Wert $\frac{-e^2 Z_r}{\varrho}$ annimmt. Das radiale Phasenintegral ist nun unter Berücksichtigung dieses Zusatzgliedes auszuwerten, was indes auf eine ziemlich komplizierte Formel führt, aus der der Einfluß der Kernmasse schwer zu ersehen ist. Einfacher kommen wir auf folgendem Weg zum Ziel: Das über die Tauchbahn erstreckte radiale Phasenintegral läßt sich schreiben:

$$n' h = \frac{2\pi\mu e(Z - Z_r)}{\sqrt{-2\mu W}} - h h + \Delta \cdot h. \tag{7}$$

Über den Quantendefekt Δ soll unten näheres ausgesagt werden. Löst man zunächst (7) nach W auf, so erhält man

$$W = -\frac{R_\infty h c (1-q)}{(n' + k - \Delta)^2} = -\frac{R_\infty h c (1-q)}{n^{*2}}. \tag{8}$$

Im Zähler erscheint R_∞ mit dem Faktor $(1-q)$ behaftet, weil auch in der modifizierten Gleichung (6) statt m die resultierende Masse μ steht. Würde also der Quantendefekt von der Kernmasse nicht beeinflußt, so behielte die Wasserstoffformel ihre Gültigkeit. Es bleibt somit der Masseneinfluß auf den Quantendefekt zu untersuchen. Dabei gehen wir aus von dem Satz, daß der Quantendefekt der Tauchbahn sich nur wenig unterscheidet von dem radialen Phasenintegral der mechanisch — nicht quantenmäßig — größten, ganz im Rumpf verlaufenden Bahn derselben Termfolge. Für diese Bahn erhält das radiale Phasenintegral den Wert:

$$n_i' h = \oint \sqrt{2\mu W_i + \frac{2\mu e^2 Z}{r} - \frac{2\mu e^2 Z_r}{\varrho} - \frac{k^2 h^2}{4\pi^2 r^2}}\, dr. \tag{9}$$

Die noch unbekannte Energie W_i bestimmt sich aus der Forderung, daß r_{max} gleich ϱ werden soll. Andererseits ist r_{max} durch das Verschwinden des Radikanden gegeben, so daß man für W_i die Gleichung

$$2\mu W_i = -\frac{2\mu e^2 (Z - Z_r)}{\varrho} + \frac{k^2 h^2}{4\pi^2 \varrho^2} \tag{10}$$

erhält.

Damit wird

$$(11)\quad \begin{cases} n_i' h = \oint \sqrt{\dfrac{-2\mu e^2 Z}{\varrho} + \dfrac{k^2 h^2}{4\pi^2 \varrho^2} + \dfrac{2\mu e^2 Z}{r} - \dfrac{k^2 h^2}{4\pi^2 r^2}}\, dr \\ \quad = \dfrac{2\pi\mu e^2 Z}{\sqrt{\dfrac{2\mu e^2 Z}{\varrho} - \dfrac{k^2 h^2}{4\pi^2 \varrho^2}}} - k h . \end{cases}$$

Hieraus erhält man für den Quantendefekt

$$(12)\quad \Delta = -k + \frac{2\pi m e^2 Z(1-q)}{\sqrt{\dfrac{2 m e^2 Z}{\varrho}(1-q) - \dfrac{k^2 h^2}{4\pi^2 \varrho^2}}} = \Delta_\infty - (\Delta_\infty + k)\beta q ,$$

wobei

$$(13)\quad \beta = 1 - \frac{1}{2}\frac{2 m e^2 Z/\varrho}{2 m e^2 Z/\varrho - \dfrac{k^2 h^2}{4\pi^2 \varrho}} \approx \frac{1}{2}$$

ist. Bei dieser Entwicklung ist vorausgesetzt, daß die Schalenradien ϱ von der Kernmasse unabhängig sind.

Unter dieser Voraussetzung erhält man für den Term

$$(14)\quad T = \frac{R_\infty (1-q)}{[n - \Delta_\infty + \beta q(\Delta_\infty + k)]^2} = \frac{R_\infty \left[1 - q - 2\beta q \dfrac{\Delta_\infty + k}{n^*}\right]}{n^{*2}} .$$

Die Größe $\varrho = m/M$ wird also im Verhältnis $\left(1 + 2\beta \dfrac{\Delta_\infty + k}{n^*}\right)$ vergrößert. Wählt man als Beispiel die für den Grundterm des Rb geltenden Zahlen ($\Delta = 3{,}2$, $n^* = 1{,}8$, $k = \frac{1}{2}$)[1]), so erhält man den 3 fachen Wasserstoffwert. Bei den höheren Gliedern der Termfolge nimmt der Faktor von q ab und nähert sich dem Wert 1.

Wir lassen jetzt die Annahme der Unabhängigkeit der Schalenradien von der Kernmasse fallen. Nehmen wir an, daß die Schalendimensionen in gleicher Weise wie bei der Wasserstoffbahn modifiziert werden, so fällt nach (12), da der Radius der Wasserstoffbahn

$$(15)\quad a_H = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 \mu e^2}$$

μ im Nenner enthält, der Einfluß der Kernmasse auf den Quantendefekt ganz heraus. Ist der Effekt beim Rumpf noch größer, so wird der Quantendefekt derart modifiziert, daß der

1) Wegen der Halbzahligkeit von k vergleiche A. Unsöld, a. a. O. und F. Hund, Ztschr. f. Phys. 22. S. 405. 1924.

Masseneffekt beim Term kleiner wird als die Wasserstoffformel ergibt. Dies Ergebnis ist insofern von Wichtigkeit, als man daraus ersieht, daß, soweit Tauchbahnen in Betracht kommen — und nur bei diesen wird, wie unten gezeigt wird, der Effekt wesentlich größer als dem Wasserstoffwert entspricht — beim schrittweisen Aufbau der Elektronenhülle keine Kumulierung der Effekte stattfinden kann.

5. Der Einfluß der Kernmasse bei nicht eindringenden Bahnen

Bei den nicht in den Rumpf eindringenden Bahnen der höheren Atome liegt die Ursache des Quantendefekts bekanntlich in der durch das Feld des Leuchtelektrons hervorgerufenen Polarisation des Systems Kern–Rumpf. Dieser Wirkung wird Rechnung getragen[1]), indem man zum Coulombschen

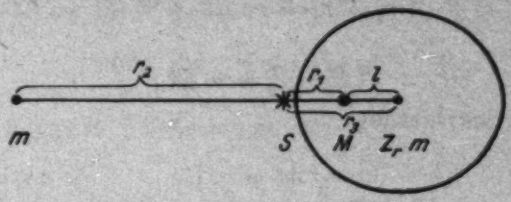


Fig. 1

Potential der Überschußladung noch das Potential eines Dipols vom Moment

$$p = \frac{\alpha e}{r^2},$$

zufügt, welcher eine zusätzliche potentielle Energie vom Betrag

$$V = \frac{-\alpha e^2}{2r^4} \tag{16}$$

bewirkt. α stellt die Polarisierbarkeit des Rumpfes dar und stimmt annähernd überein mit dem Wert, den man aus der Molekularrefraktion der mit dem Rumpf identischen Ionen erhält. Besteht der Rumpf aus Z_r Ladungen, so verschiebt sich unter Einwirkung des Feldes des Leuchtelektrons der elektrische Schwerpunkt desselben um die Strecke

$$l = \frac{p}{Z_r e} = \frac{\alpha}{r^2 Z_r}. \tag{17}$$

1) M. Born und W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 23. S. 388. 1924.

Der Schwerpunkt der trägen Masse des Rumpfs fällt mit dem elektrischen Schwerpunkt zusammen, in ihm ist die Masse $Z_r m$ vereinigt. Wir bezeichnen nun (Fig. 1) den Abstand

Kern–Atomschwerpunkt mit r_1
Elektron–Atomschwerpunkt mit r_2
Rumpfschwerpunkt–Atomschwerpunkt mit r_3
Kern–Elektron mit r

dann ist

$$m r_2 = M r_1 + Z_r m r_3 . \tag{18}$$

Die numerischen Daten für die Polarisierbarkeit sind immer solche, daß der Schwerpunkt des Atoms zwischen Kern und Leuchtelektron bleibt. Ferner ist

$$\begin{cases} r_2 - r_1 = l = \dfrac{\alpha}{r^3 Z_r} \text{ und} \\ r_1 + r_2 = r . \end{cases} \tag{19}$$

Setzen wir

$$M + Z_r m = \mathfrak{M} , \tag{20}$$

so erhalten wir hieraus

$$\begin{cases} r_1 = r \dfrac{m}{\mathfrak{M}} \dfrac{\left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right)}{1 + \frac{m}{\mathfrak{M}}} \\ r_2 = r \left(1 - \dfrac{m}{\mathfrak{M}} \dfrac{\left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right)}{1 + \frac{m}{\mathfrak{M}}} \right) \\ r_3 = r \left(\dfrac{\alpha}{r^3 Z_r} + \dfrac{m}{\mathfrak{M}} \dfrac{\left(1 - \frac{\alpha}{r^3}\right)}{1 + \frac{m}{\mathfrak{M}}} \right) . \end{cases} \tag{21}$$

Die kinetische Energie des ganzen Systems setzt sich nun zusammen aus derjenigen von Elektron, Kern und Rumpfschwerpunkt. Bei der Berechnung des Ausdrucks für E_{kin} wollen wir wiederum nur Glieder 1. Ordnung in m/M berücksichtigen und — wie es in Wirklichkeit der Fall ist — das Quadrat von α/r^3 als von gleicher Größenordnung wie m/M ansehen. Setzen wir noch zur Abkürzung

$$2a \frac{m}{\mathfrak{M}} = \gamma , \tag{22}$$

so erhalten wir nach einigen Umformungen unter Vernachlässigung der M nicht enthaltenden Glieder mit α^2/r^2, welche nur eine für alle Isotopen gleiche Korrektur der Termwerte bewirken

$$E_{\text{kin}} = \tfrac{1}{2}\mu \dot{r}^2 \left(1 - \frac{2\gamma}{r^2}\right) + \mu r^2 \dot{\varphi}^2 \left(1 + \frac{\gamma}{r^2}\right) \tag{23}$$

und als Hamiltonsche Differentialgleichung des Problems

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2}{1 - \frac{2\gamma}{r^2}} + \frac{1}{r^2} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2}{1 + \frac{\gamma}{r^2}} = 2\mu W + \frac{2\mu e^2 (Z - Z_r)}{r} + \frac{\mu e^2 \alpha}{r^4}. \tag{24}$$

Mit

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = k \frac{h}{2\pi}$$

ergibt sich

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 = 2\mu W + 2\mu e^2 \frac{(Z - Z_r)}{r} - \frac{1}{r^2} \frac{k^2 h^2}{4\pi^2} - \frac{4\mu W}{r^2} \gamma \\ \qquad + \frac{\mu e^2 \alpha}{r^4} \left(1 - \frac{4(Z - Z_r)}{\alpha} \gamma\right) + \frac{3}{r^4} \gamma \frac{k^2 h^2}{4\pi^2}. \end{cases} \tag{25}$$

Führt man folgende Abkürzungen ein

$$\begin{cases} A = 2\mu W & D = \mu e^2 \alpha \left[1 - 4(Z - Z_r) \frac{\gamma}{\alpha}\right] \\ B = \mu e^2 (Z - Z_r) & E = -4\mu W \\ C = -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2} & F = \frac{3 k^2 h^2}{4\pi^2} \end{cases} \tag{26}$$

so erhält man

$$\frac{\partial s}{\partial r} = \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D}{r^4} + \frac{E\gamma}{r^2} + \frac{F\gamma}{r^4}}. \tag{27}$$

Die mit γ behafteten Koeffizienten sind sämtlich von der Ordnung D^2 klein. Entwickelt man die Wurzel unter dieser Voraussetzung, so erhält man:

$$\begin{cases} \frac{\partial s}{\partial r} = \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}} + \frac{1}{2} \frac{D}{r^4} \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right)^{-1/2} \\ \qquad + \frac{1}{2} \frac{E\gamma}{r^2} \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right)^{-1/2} \\ \qquad + \frac{1}{2} \frac{F\gamma}{r^4} \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right)^{-1/2}. \end{cases} \tag{28}$$

Korrekterweise müßte noch ein Glied

$$\frac{1}{8} \frac{D^2}{r^8} \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right)^{-3/2}$$

hinzugefügt werden. Seine Berücksichtigung würde aber, abgesehen von Gliedern höherer Ordnung in m/M, nur eine für alle Isotopen gleiche Korrektur des Termwerts bewirken. Die Auswertung des radialen Phasenintegrals ergibt schließlich nach Einsetzung der Werte für $A, B \ldots$:

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned}(n'+k)\,h = {} & \frac{2\pi i \mu e^2 (Z-Z_r)}{\sqrt{2\mu W}} \\ & + \frac{48\pi^5 \mu^3 e^6 \alpha}{k^5 h^5}(Z-Z_r)^2[1+2q(Z-Z_r)] \\ & + \frac{8\pi^4 \mu^3 e^2 \alpha}{k^3 h^3} W[1+2q(Z-Z_r)]\end{aligned}\right.$$

Da $\mu^3 = m^3(1-3q)$ und $\mu^2 W = m^2 W_\infty (1-3q)$ ist, wird der Rydberg-Ritz'sche Term

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned}T &= \frac{R_\infty (1-q)\,(Z-Z_r)^2}{\left(n-\delta_1[1-3q+2q(Z-Z_r)]+\frac{\delta_2}{n^2}[1-3q+2q(Z-Z_r)]\right)^2} \\ &= \frac{R_\infty}{n^{*2}}(Z\cdot Z_r)^2\left[1-q\left\{1+\left(\frac{4(Z-Z_r)-6}{n^*}\right)\left(-\delta_1+\frac{\delta_2}{n^2}\right)\right\}\right]\end{aligned}\right.$$

Für neutrale Atome ist $Z-Z_r=1$, so daß das Zusatzglied ein positives Zeichen erhält, der Masseneffekt also etwas vergrößert wird. Für $Z-Z_r>1$ dagegen ergibt sich stets eine Verminderung des Masseneffekts. Legen wir die Zahlen für den $3d$-Term des neutralen Kalium-Atoms zu grunde, so ergibt sich der Faktor von q zu 1,12, durch die Änderung des Quantendefekts wird also die Kernmasse scheinbar auf den 0,9 fachen Betrag reduziert.

Auch hier steckt indes noch die Voraussetzung in der Rechnung, daß die für den Rumpf charakteristische Größe α von der Kernmasse unabhängig ist, was jedenfalls nicht genau erfüllt sein wird. Um den Einfluß der Kernmasse auf α abzuschätzen, beachten wir, daß die Polarisierbarkeit α für langsame Schwingungen umgekehrt proportional dem Quadrat der Eigenfrequenz ν_0 ist. Diese ist aber bei wasserstoffähnlichen Systemen im Verhältnis $(1-q)$ gegenüber einem System mit unendlicher Kernmasse verkleinert. Da sowohl δ_1 als δ_2 der Größe α proportional sind, ist

$$(31)\qquad \delta_1 = \delta_{1\infty}(1+2q); \quad \delta_2 = \delta_{2\infty}(1+2q).$$

Dies hat zur Folge, daß im Nenner von (30) δ_1 statt mit $[1-3q+2q(Z-Z_r)]$ mit $[1-q+2q(Z-Z_r)]$ multipliziert

wird und dasselbe für δ_2 gilt. Die Verschiedenheit der Polarisierbarkeit des Rumpfes verkleinert also den Effekt wieder.

Bei den Außenbahnen neutraler Atome können also in bezug auf den Masseneffekt, einmal wegen der kleinen Werte der Quantendefekte, dann wegen des aus (30) ersichtlichen Gegeneinanderwirkens mehrerer Glieder, nur kleine Überschreitungen des Wasserstoffwerts vorkommen. Unterschreitungen treten bei ionisierten Atomen und bei neutralen, wenn die Polarisierbarkeit des Rumpfs wesentlich durch die Kernmasse beeinflußt ist, auf.

6. Einfluß auf die Linien

Bei Einelektronensystemen werden alle Terme im gleichen Maß verkleinert, infolgedessen werden auch die Linienfrequenzen durch die endliche Kernmasse sämtlich um denselben Bruchteil reduziert. Ist jedoch die relative Änderung des Terms für Anfangs- und Endzustand verschieden, z. B. bei der Kombination eines zu einer Tauchbahn gehörenden Terms mit dem einer Außenbahn, so kann die relative Änderung der Linienfrequenz noch größer werden als die des Terms. Bezeichnet man nämlich den zu unendlich großer Kernmasse gehörenden Termwert mit Θ, den zu q gemäß den bisherigen Rechnungen hinzutretenden Faktor mit ϑ, so folgt aus

$$T_1 = \Theta_1(1 - \vartheta_1 q), \quad T_2 = \Theta_2(1 - \vartheta_2 q) \tag{32}$$

für die Frequenz

$$\begin{cases} \nu = T_1 - T_2 = \Theta_1 - \Theta_2 - q(\Theta_1\vartheta_1 - \Theta_2\vartheta_2) \\ \qquad = \nu_\infty(1 - q\vartheta_1) - q\Theta_2(\vartheta_1 - \vartheta_2). \end{cases} \tag{33}$$

Andererseits kann nach (33), wenn ϑ_2 sehr viel größer als ϑ_1 ist, der Effekt das umgekehrte Zeichen bekommen, was zur Folge hätte, daß die Linien des schwereren Isotops langwelliger werden als die des leichteren. Dieser Fall ist allerdings deshalb unwahrscheinlich, weil im allgemeinen der größere Term zu einer Tauchbahn gehört, so daß $\vartheta_1 > \vartheta_2$ ist.

7. Vergleich mit der Erfahrung

Der Gültigkeitsbereich der hier entwickelten Formeln erstreckt sich zunächst nur auf die Systeme, bei denen zwischen Rumpf und Leuchtelektron unterschieden werden kann, also in

erster Linie auf die Elemente der 1. Spalte des periodischen Systems und auf angeregte Zustände anderer Atome. Bedenklich ist die Übertragung auf Systeme mit mehreren gleichwertig gebundenen Elektronen. Leider liegen die Verhältnisse bei den zu einer quantitativen Prüfung geeigneten Alkalien Li und K experimentell recht ungünstig, da die Intensitätsunterschiede gemäß dem Mischungsverhältnis der Isotopen sehr groß sind. Bei Rb ist andererseits der zu erwartende Effekt bereits an der Grenze des Auflösungsvermögens der stärksten Spektralapparate angelangt. Von der Anwendung der hier entwickelten Theorie auf tiefe Terme des Neons ist nur größenordnungsmäßige Übereinstimmung zu erwarten, da hier unsere Schematisierung zu grob ist. Deutet man den Quantendefekt des von Hansen gemessenen Terms $2s_2$ ganz als durch Eintauchen des Leuchtelektrons in den Rumpf bewirkt, so kommt man sogar zu einer ungefähr doppelt so großen Aufspaltung als beobachtet. Sichergestellt ist jedenfalls durch die vorliegende Rechnung, daß die von Hansen entdeckte Aufspaltung durchaus als Effekt der *Kernmasse* anzusehen ist und daß man zu seiner Erklärung nicht eine *Struktur* des Kernes heranziehen muß.

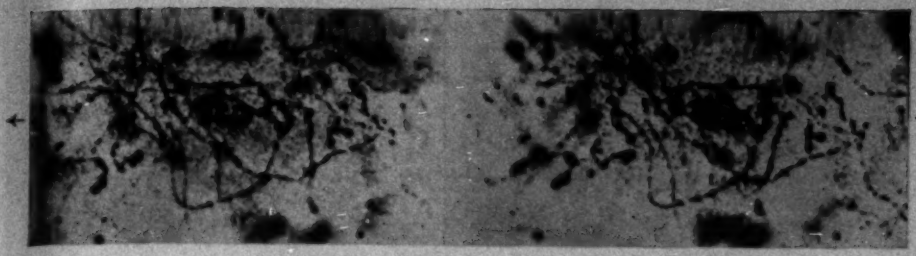
8. Zusammenfassung

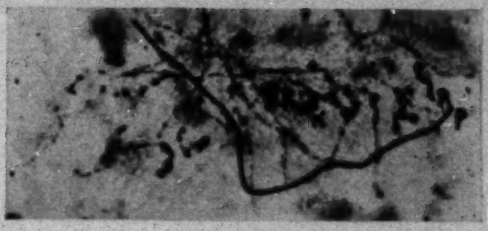
Es wurde die Wirkung der Kernmasse auf die Termwerte der höheren Atome unter Zugrundelegung des Schemas Kern, Rumpf, Leuchtelektron berechnet. Es ergab sich, daß der Masseneffekt bei Tauchbahnen den Term um ein Mehrfaches des für wasserstoffähnliche Systeme geltenden Betrags ändern kann, sofern die Rumpfdimension wenig beeinflußt ist, während bei Außenbahnen der Masseneffekt den Wasserstoffwert um *kleine* Beträge sowohl über- als unterschreiten kann.[1])

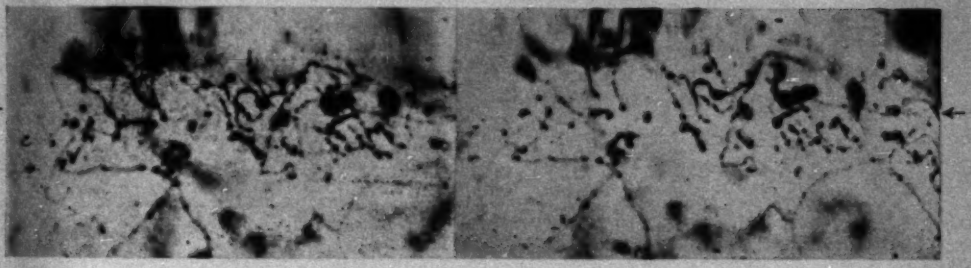
1) Die früher vom Verfasser (Phys. Ztschr. 26. S. 360. 1925) auf Grund qualitativer Überlegungen ausgesprochene Ansicht, daß der Wasserstoffwert für höhere Atome eine obere Grenze des Isotopeneffekts darstelle, kann also nicht mehr aufrechterhalten werden.

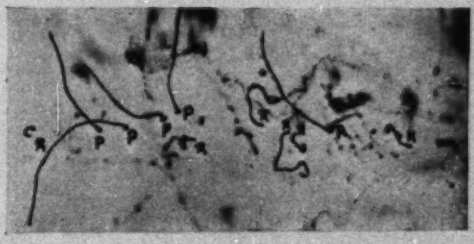
Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. Juni 1927)









Elektronenemission harter Röntgenstrahlen in Argon

R = Rückstoßelektronen
P = Photoelektronen
K = K-Streuprozeß mit Photoemission 2. Art
←← Strahlrichtung

} Die Buchstaben befinden sich beim Anfang der Spur

Die Stereoskop-Bilder sind doppelt vergrößerte Originalaufnahmen; in den mit Buchstaben bezeichneten Einfachbildern, die zur Orientierung dienen sollen, sind einige interessante Spuren im Negativ mit Tusche nachgezogen worden

1927 № 16

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Wirkungsquerschnitt und Molekülbau*[1][2]; *von Ernst Brüche*

(Danziger Habilitationsschrift)

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. — I. Durchführung der Messungen: 1. Verbesserung der Methodik; 2. Bewertung der Einkäfigmessungen; 3. Meßbeispiele und Zeitverlauf; 4. Darstellung der Gase. — II. Ergebnisse der Messungen: 5. Grundkomponenten; 6. Wasserstoff-Kohlenstoffverbindungen; 7. Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen; 8. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. — III. Stellung meiner Messungen zu denen anderer Autoren; 9. Vergleich des bisherigen Materials mit dem meinigen; 10. Bemerkungen zu dem bisherigen Material und den daraus gezogenen Folgerungen. — IV. (11.) *Der Wirkungsquerschnitt einer Verbindung setzt sich nicht additiv aus denen der Komponenten zusammen.* — V. *Der Wirkungsquerschnitt ähnlich gebauter Moleküle zeigt einen ähnlichen Verlauf:* 12. Einordnung der Kurven in Gruppen nach äußerer Ähnlichkeit.; 13. Kenntnisse von den Eigenschaften der Moleküle ähnlicher Querschnittskurven; 14. Allgemeines über den Aufbau der Moleküle ähnlicher Querschnittskurven.; 15. Spezielle Vorstellungen vom Bau der Moleküle ähnlicher Querschnittskurven. — VI. Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen: 16. Allgemeine Folgerungen über das Wirkungsquerschnittsproblem; 17. Folgerungen zu den Molekülmodellen. — Schlußbemerkungen. — Zusammenfassung.

Einleitung

In der Einleitung des ersten Teils[3]) meiner Arbeit über den Querschnitt von Gasmolekülen gegenüber langsamen Elektronen wurde das Ziel der gesamten in Aussicht genommenen Reihe von Untersuchungen skizziert. Es sollten die Querschnittskurven

1) Vorläufig veröffentlicht durch Zuschrift vom 20. März 1927 an den Herausgeber der Naturwissenschaften. Naturw. 15. S. 408. 1927. (Vgl. auch S. 1114, Anm. 1.)

2) Als neues experimentelles Material enthält diese Arbeit die quantitativen Querschnittskurven von O_2, CH_4, CO, CO_2, N_2O, NO.

3) E. Brüche, Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen. Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926. *Im folgenden wird diese Arbeit kurz als „Ann. I" bezeichnet.*

gasförmiger chemischer Verbindungen und ihrer Komponenten (z. B. N_2, O_2, N_2O, NO, NO_2) ermittelt werden; dann sollte versucht werden, durch Vergleich der erhaltenen Kurven zu Aussagen über den physikalischen Charakter der chemischen Bindung bzw. zu Gesichtspunkten zum Angriff des Querschnittsproblems überhaupt zu gelangen. Im einfachsten Falle wäre dabei die Erfüllung des bei hohen Geschwindigkeiten gültigen Massenproportionalitätsgesetzes Hrn. Lenards denkbar gewesen, nach dem sich die Absorptionseigenschaft einer gasförmigen Verbindung additiv aus den Absorptionseigenschaften der Komponenten zusammensetzt.

Zu diesen Untersuchungen war eine relativ einfache, aber trotzdem quantitative Apparatur mit geradliniger Strahlführung gebaut worden, die sich an die der Herren Kaufmann[1]) Lenard[2]) und H. F. Mayer[3]) anlehnte. Mit dieser Apparatur, die infolge ihrer Einfachheit auch die Messung chemisch angreifender oder sonstwie schwer zu untersuchender Gase (z. B. H_2O, HCl, Cl_2....) ermöglichen sollte, wurde begonnen, die Kurven derjenigen gasförmigen Elemente (H_2, N_2, O_2) festzulegen, welche die Grundkomponenten der zur Untersuchung in Aussicht genommenen Verbindungen darstellen.[4])

Der schnelle Fortgang der Hauptarbeit wurde dadurch erheblich verzögert, daß die erhaltenen Kurven von Wasserstoff und Stickstoff wider Erwarten Maxima zeigten. Dies stand im Widerspruch mit den bis dahin als entscheidend angenommenen Messungen von Hrn. H. F. Mayer[3]), nach denen sich der Querschnitt dieser Gase bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten einem konstanten Grenzwert nähern sollte. Bei dieser Sachlage mußte der gefundene unerwartete Kurvenverlauf zunächst völlig sichergestellt werden. Die beiden Gase wurden daher nochmals mit einer anderen, und zwar mit der bekannten magne-

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 69. S. 95. 1899.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903.

3) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921 und Dissertation, Heidelberg 1920.

4) Die Sauerstoffmessungen wurden, da sie in den Rahmen der damaligen Veröffentlichung nicht paßten und außerdem nicht ganz abgeschlossen waren, bisher nicht mitgeteilt. Im Abschnitt 9 dieser Arbeit werden sie zur Bestätigung meiner neuen Messungen nach der magnetischen Methode herangezogen werden.

tischen Methode Hrn. Ramsauers[1]) untersucht. Auch diese Untersuchung[2]) gab einen in den Hauptpunkten übereinstimmenden Kurvenverlauf mit einem Maximum bei Wasserstoff und zwei Maxima bei Stickstoff.

Damit war eine sichere Grundlage für die weiteren Untersuchungen geschaffen. Außerdem war das an sich wichtige Resultat gewonnen, daß der bisher nur für die Edelgase angenommene Effekt auch bei H_2 und N_2 vorhanden ist, und zwar in gleicher Größenordnung wie bei Ar. Daraus folgt, daß der Ramsauereffekt[3]) nicht eine Ausnahme, sondern eine allgemeine Eigenschaft der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen ist. Diese Folgerung wird weiterhin gerade durch die Resultate vorliegender Arbeit bestätigt, in der für weitere sechs Gase der Effekt nachgewiesen wird.

Nun konnte das ganze Interesse wieder dem eigentlichen Hauptthema zugewandt werden, das infolge der unerwarteten Ergebnisse an H_2 und N_2 etwas in den Hintergrund getreten war. In vorliegender Arbeit ist es durch Untersuchung und Vergleich der leicht zugänglichen gasförmigen Verbindungen bis zu einem gewissen Abschluß gefördert worden.

Als Methode für diese Untersuchungen wurde die magnetische, welche ich bei meiner letzten Arbeit benutzte, beibehalten. Ich verzichtete dabei auf die mechanische Einfachheit und Unangreifbarkeit der von mir ursprünglich für diese Untersuchungsreihe ausgebildeten Anordnung zugunsten der Genauigkeit und der durch eine besondere Meßart erheblich erhöhten Bequemlichkeit der magnetischen Methode. Das konnte geschehen, da ich mich zunächst — wie schon erwähnt — auf die Kurvenfestlegung der leicht zugänglichen Gase beschränkt habe, da auch so schon eine Menge Material zur Diskussion des aufgestellten Problems erhalten werden konnte.

---

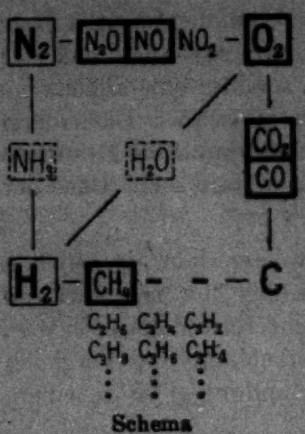
1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 961. 1914; 64. S. 513. 1921; 66. S. 546. 1921; 72. S. 345. 1923.

2) E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 912. 1927. *Im folgenden wird diese Arbeit kurz als „Ann. II" bezeichnet.*

3) Nachdem die Bezeichnung „Ramsauereffekt" bereits anderweitig vielfach Anwendung gefunden hat (vgl. z. B. Handbuch der Physik, Geiger-Scheel, Bd. 24 Kap. 1), liegt auch für mich kein Grund vor, diese Bezeichnungsweise zu vermeiden.

Im besonderen ist die Untersuchung der Chlorreihe: H_2, Cl_2, HCl, auf die beim Bau der ursprünglichen Apparatur besonders Rücksicht genommen worden war, nach Untersuchung von HCl wegen der über Erwarten großen experimentellen Schwierigkeiten zurückgestellt worden.[1])

Die einfachen Verbindungen, welche für die erste Untersuchung in dieser Richtung hauptsächlich in Frage kamen, sind in folgendem Schema mit ihren Komponenten H_2, N_2, O_2, C zusammengestellt. Das Schema macht weder einen Anspruch auf Vollständigkeit, noch ist die eigentümliche Anordnung von irgendwie besonderer Bedeutung. Es hat allein den Zweck, die Übersicht zu erleichtern. Fettgedruckt sind die Elemente, umrandet diejenigen Gase, die von mir tatsächlich in diesem Zusammenhang untersucht sind, und zwar die bereits früher untersuchten schwach, die in dieser Arbeit untersuchten stark. Ferner sind die für eine Fortsetzung dieser Arbeit geplanten Gase unterbrochen umrandet worden.



Schema

Das Ergebnis vorliegender Untersuchung setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste, kleinere, negative Teil zeigt, daß die Kurven der Verbindungen sich nicht, wie es bei den hohen Geschwindigkeiten nach dem Lenardschen Massenproportionalitätsgesetz der Fall ist, additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen. Der zweite Teil ist positiv. Er sagt aus, daß die Beeinflussung eines Elektrons in erster Linie durch die Außenschale des Moleküls bedingt ist, und daß der Ähnlichkeit im Bau der Moleküle eine Ähnlichkeit der Querschnittskurven entspricht. Diese Ergebnisse versprechen, Erkenntnisse zur Theorie des Molekülbaus zu liefern.

---

1) E. Brüche, Über die Querschnittskurve des Chlorwasserstoffes gegenüber langsamen Elektronen und ihren Vergleich mit der Argonkurve. Ann. d. Phys. 82. S. 25. 1927. Diese Arbeit brachte insofern einen gewissen Beitrag zu obigem Problem, als „ein Einfluß der H_2-Kurve auf die HCl-Kurve — jedenfalls im Bereich der Untersuchung — nicht festzustellen" war.

I. Durchführung der Messungen

1. Verbesserung der Methodik

Die Querschnittsmessungen wurden mit der magnetischen Methode Hrn. Ramsauers in unmittelbarem Anschluß an den zweiten Teil der H_2-N_2-Arbeit durchgeführt. Dabei benutzte ich den gleichen allgemeinen Aufbau und das gleiche Meßkästchen.[1])

Apparative Verbesserungen waren in zwei Punkten getroffen worden. Sie sollten es ermöglichen, die Meßgänge, bei denen in der unten näher zu beschreibenden Weise Elektrometermessung mit und ohne Ableitungswiderstand unmittelbar aufeinander folgen sollten, schnell durchzuführen. Erstens war ein elektromagnetischer Schalter eingebaut worden, der es gestattete, die Verbindung zwischen Ableitungswiderstand und Elektrometer schnell zu schließen bzw. zu unterbrechen. Zweitens war eine verbesserte Anordnung zur Schwächung der Lichtenergie der Lampe und damit der Elektronenintensität hergestellt worden. Ähnlich wie bei Hrn. Ramsauer[2]) wurde ein Satz von schwarzen Voileschleiern verwandt, die auf quadratische Holzrähmchen von der Größe der Quarzlinse gespannt worden waren. Mittels einer besonderen Führung dicht vor der Linse konnten diese Schleierrahmen in immer wieder genau gleicher Stellung in den Strahlengang gebracht, trotzdem aber schnell entfernt bzw. gewechselt werden.

Mit Hilfe dieser beiden Vorrichtungen konnte jetzt die Ableitungsmethode und die übliche Elektrometermessung in unmittelbarer zeitlicher Folge verwandt werden. So war es möglich, zur *Aufsuchung* der Maxima der Verteilungskurven die Ableitungsmethode mit der dazu notwendigen großen Elektronenintensität zu benutzen, während die *Messung* der maßgeblichen Intensitäten nach Abschaltung des Ableitungswiderstandes und Schwächung der Lampenintensität mit einer geeigneten Schleier-

---

1) Wegen der Benutzung der gleichen Meßapparatur und des gleichen Vakuumaufbaues gelten alle schon früher in „Ann. II" bzw. „Ann. I" gemachten apparativen Angaben auch für diese Arbeit. Diese Angaben werden hier nicht noch einmal wiederholt, sondern nur so weit ergänzt werden, als es sich um Neuerungen handelt. Es muß dem Leser überlassen bleiben, wegen sonstiger Einzelheiten gegebenenfalls in den beiden Teilen der H_2-N_2-Arbeit nachzulesen.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 518. 1921.

kombination durch Messung der Zeitdauer für bestimmte Aufladung erfolgen konnte. Durch diese Kombination der beiden Meßarten wurde es überflüssig, auf die Proportionalität des Elektrometerausschlages mit der Aufladung zu achten. Außerdem erhielt ich durch die Zeitmessung die Werte für die kleinen Intensitäten wesentlich genauer, als mit der in „Ann. II" fast stets allein verwandten Ableitungsmethode.

Ein weiterer Fortschritt im Sinne erhöhter Genauigkeit wurde dadurch erzielt, daß quantitative und qualitative Messungen über den *ganzen* Geschwindigkeitsbereich der Untersuchungen in geeigneter Weise kombiniert wurden.

Die Formel, nach der bei der *Zweikäfigmethode* aus den Elektronenintensitäten i der quantitative Querschnittswert ausgerechnet wird, lautet:

$$(1) \quad \alpha = \frac{1}{lp}\left[(\ln i_{\text{Vakuum}} - \ln i_{0\,\text{Vakuum}}) - (\ln i_{\text{Gas}} - \ln i_{0\,\text{Gas}})\right].$$

Diese logarithmische Differenzbeziehung ist, wie es in ihrer mathematischen Natur liegt, gegenüber kleinen Schwankungen in den *vier* i-Werten sehr empfindlich. Man muß daher erfahrungsgemäß bei Wiederholung der Messung desselben Punktes ein gewisses Maß von Streuung in der Größenordnung von 10 Proz. in Kauf nehmen.

Die Formel dagegen, nach der bei der *Einkäfigmethode* der qualitative Querschnittswert ausgerechnet wird, enthält nur *zwei* i-Werte:

$$(2) \quad \alpha = \frac{1}{Lp}\left[\ln i_{0\,\text{Vakuum}} - \ln i_{0\,\text{Gas}}\right].$$

Und zwar sind das gerade die i-Werte für die *zusammengeschalteten* Käfige, die an sich schon wegen der größeren Intensität genauer ermittelt werden können. So fiel mir schon bei meiner Stickstoffkurve von „Ann. II", die im Anfangsverlauf durch die Einkäfigmethode festgelegt wurde, die erstaunlich gute Übereinstimmung der Einzelwerte auf.

Es muß danach gelingen, mit der Einkäfigmethode eine Querschnittskurve zu erhalten, die zwar zunächst nur als qualitativ anzusehen ist, die sich aber vor der mit der Zweikäfigmethode erhaltenen quantitativen Querschnittskurve dadurch auszeichnet, daß ihre Punkte nur eine relativ geringe Streuung

haben und damit auch die Feinheiten des Querschnittsverlaufs gut hervortreten lassen.[1])

Wenn man den Vorzug der Einkäfigmethode, Werte von relativ geringer Streuung zu liefern, erst erkannt hat, liegt es sehr nahe, Einkäfig- und Zweikäfigmethode in geeigneter Kombination zu verwenden. Mit der Einkäfigmethode wird man die ersten orientierenden Messungen machen und dann den Kurvenzug mit seinen eventuell vorhandenen Maxima dem Charakter nach festlegen. Mit der Zweikäfigmethode wird man anschließend einzelne markante Punkte dieser Kurve quantitativ bestimmen. Mißt man diese wenigen quantitativen Punkte sehr häufig und mittelt, so wird man einzelne genaue Punkte erhalten, nach welchen man nun die vorher in ihrem Charakter festgelegte Qualitativkurve in den Absoluthöhen festlegen kann. Bei dieser Anpassung der Kurve an die Einzelpunkte genügt ein einfaches graphisches Vorgehen vollständig, da die unvermeidlichen Versuchsfehler eine genaue mathematische Durcharbeitung unwirksam machen würden.

Die Untersuchungen vorliegender Arbeit sind in dieser Weise durchgeführt worden.

2. Bewertung der Einkäfigmessungen

Im vorigen Abschnitte wurden die Punkte der Einkäfigmethode als „qualitativ" bezeichnet. Das geschah im wesentlichen aus Gründen des kürzeren Ausdrucks. Die Verschiedenartigkeit zwischen den Werten der Ein- und denen der Zweikäfigmethode wird dadurch in Wirklichkeit viel zu stark hervorgehoben.

Daß die Punkte der Einkäfigmethode zunächst nicht als vollwertig quantitativ angesehen werden dürfen, hat zwei Gründe:

a) Die Elektronenemission der lichtelektrischen Platte könnte durch den Gaseinfluß geändert worden sein, und zwar:

α) Bezüglich der Absolutintensität, indem alle Ordinaten der Verteilungskurve in gleichem Verhältnis geändert sind.

---

1) Förderlich für die Genauigkeit der ganzen Kurve ist es auch, daß eine Einkäfigmessung wesentlich weniger Zeit erfordert als eine Zweikäfigmessung. So kann bei gleicher gesamter Untersuchungszeit die Kurve viel dichter mit Einzelmessungen belegt werden.

Dies würde eine einfache Höhenänderung der Verteilungskurve ohne Gestaltsverzerrung bedeuten.

β) Bezüglich der Verteilung, indem z. B. die langsamen Elektronen stärker in ihrer Zahl verringert werden als die schnellen. Dieser Einfluß würde eine Gestaltsänderung der Verteilungskurve und eine Verschiebung des Maximums bedeuten.

b) Der Beschleunigungsbereich zwischen lichtelektrischer Platte und erster Blende, in welchem die Elektronen alle Geschwindigkeiten bis zur Endgeschwindigkeit durchlaufen, und damit im Gase verschiedenartige Beeinflussung erfahren, kann direkt nicht berücksichtigt werden.

Zu a) Die eventuell vorhandene reine Gestaltsänderung der Verteilungskurve durch das Gas (Einfluß β), die eine Verschiebung des Maximums bedingt, wird insofern unwirksam bleiben, als stets wieder auf das Maximum eingestellt wird. Dagegen wird die Änderung der absoluten Intensität (Einfluß α), wodurch die Höhenänderung aller Ordinaten auftritt, einen merklichen Einfluß haben können. Zur Berücksichtigung hätte man die Gasintensitäten mit einem Faktor zu multiplizieren, der — gleichen Druck bei allen Versuchen vorausgesetzt — für alle Messungen konstant wäre. Für die Kurve der Querschnittswerte würde das nur eine entsprechende Parallelverschiebung bedeuten, d. h. entsprechend Gl. (2) eine Änderung aller Ordinaten der Querschnittskurve um den gleichen Betrag ohne Unterscheidung nach ihrer Absoluthöhe. Diese Art der Abweichung der Einkäfigkurve von der richtigen Querschnittskurve ist viel günstiger, als es die Multiplikation mit einem Faktor sein würde, da in ersterem Falle die Kurven in keiner Weise verzerrt werden.

Glücklicherweise ist dieser Einfluß überhaupt nur klein. So konnte ich schon früher[1]) zeigen, daß für H_2 und N_2 im Bereich von $1{,}5—2{,}5\sqrt{\text{Volt}}$ praktische Übereinstimmung zwischen den Punkten der beiden Methoden besteht.

Auch bei vorliegender Untersuchung erwiesen sich der größte Teil der Gase, nämlich O_2, CO, NO, einflußlos auf den lichtelektrischen Effekt. Eine geringe Beeinflussung lag bei CO_2, N_2O, CH_4 vor. Eine Bestätigung der aus dem Auseinanderfallen der Werte von Zwei- und Einkäfigmethode geschlossenen

1) „Ann. II“ S. 936.

Beeinflussung des lichtelektrischen Effekts wurde durch folgende Versuche erbracht.

Für die beiden sich verschiedenartig verhaltenden Gase O_2 und CH_4 wurde eine Reihe von Intensitätsverhältnissen bei verschiedenen Drucken gemessen. Die aus ihnen ausgerechneten Querschnittswerte waren bei dem einflußlosen Gase O_2 unabhängig vom Druck. Bei CH_4 dagegen zeigte sich ein Gang in den Werten, derart, daß die Querschnittswerte immer kleiner gefunden wurden, je höher der Druck gewählt wurde. Das ist aber am einfachsten durch eine Zunahme der von der lichtelektrischen Platte ausgehenden Elektronenmenge zu erklären, die mit wachsendem Druck mehr und mehr zunimmt. Hervorzuheben ist noch, daß — soweit überhaupt Anzeichen für eine Beeinflussung des lichtelektrischen Effekts durch das Gas vorhanden waren — sie stets auf eine Erhöhung der Elektronenemission hindeuteten. Im ungünstigsten Falle bedingten sie Unterschiede von 15 Proz. zwischen Ein- und Zweikäfigwerten.

Für die Einkäfigmessungen wurde aus diesem Befund die Regel entnommen, daß für alle Messungen in demselben Gase in Annäherung der gleiche Gasdruck zu wählen sei.

Zu b) In dem Beschleunigungsbereich zwischen lichtelektrischer Platte und erster Blende durchlaufen die Elektronen alle Geschwindigkeiten von der Austrittsgeschwindigkeit an bis zur Endgeschwindigkeit. Für die Auswertung der Messungen wird indessen angenommen, daß die Elektronen auf ihrem ganzen Wege, also von der lichtelektrischen Platte bis zum ersten Käfig konstante Geschwindigkeit haben. Der entstehende Fehler wird insofern nicht groß werden können, als die Beschleunigungsstrecke ihrer absoluten Länge nach nur relativ klein ist gegenüber der gesamten Flugstrecke. Immerhin kann jedoch dieser Fehler, der in der Regel viel kleiner ist als der der Emissionsbeeinflussung, z. B. dann merkliche Werte annehmen, wenn Querschnittswerte bei einer Geschwindigkeit gemessen werden, die unmittelbar hinter einem sehr ausgeprägten und breiten Absorptionsmaximum liegt. Ein solcher Fall liegt bei CO vor. Mißt man den Querschnitt bei 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$, entsprechend ~6 Volt, also kurz hinter dem ersten starken Absorptionsgebiet zwischen 1 und 4 Volt — man vergleiche dazu die Fig. 7 —, so werden die Elektronen im Beschleunigungsfelde

einen großen Teil der Wegstrecke unter dem Einfluß dieser sehr starken Einwirkung gestanden haben. Die gemessene Gasintensität wird daher zu klein, d. h. der Querschnitt zu groß gefunden werden. Bei 4 $\sqrt{\text{Volt}}$, entsprechend 16 Volt, ist dagegen dieser Einfluß schon praktisch verschwunden. Die Elektronen haben jetzt auf der gleichen Wegstrecke zwischen Zinkplatte und erster Blende 16 Volt Geschwindigkeit zu erhalten. Die Weglänge, auf der sie gerade diejenige Geschwindigkeit, bei der die Beeinflussung groß ist, haben, muß damit sehr klein werden. Der Vergleich der in Fig. 8 dargestellten quantitativen und der in Fig. 7 dargestellten qualitativen Werte bestätigt diese Überlegung vollständig. Während bei 2,7 $\sqrt{\text{Volt}}$ die quantitativen Werte unter den qualitativen liegen, fallen sie bei 4 $\sqrt{\text{Volt}}$ mit ihnen zusammen. Jedoch sieht man, daß auch bei diesem Extremfall der Fehler nur wenige Prozent beträgt.[1]) Nach Vorliegen der ganzen Kurve ließe sich natürlich auch eine nachträgliche Berücksichtigung dieses Fehlers vornehmen und so eine genaue Kurve gewinnen. Das ist indessen insofern überflüssig, als die „qualitativen" Einkäfigmessungen nur zur Festlegung des Kurvencharakters dienen sollen, während die Absoluthöhe der Kurve durch „quantitative" Zweikäfigmessungen gefunden wird.

8. Meßbeispiele und Zeitverlauf

Die in vorliegender Arbeit benutzte Kombination von qualitativer Ein- und quantitativer Zweikäfigmethode hat sich außerordentlich gut bewährt. Die Meßgeschwindigkeit war dadurch so gesteigert worden, daß es gelang, schon in 5 Stunden nach Beginn der Messungen einen Eindruck von dem Gesamtverlauf der Kurve des betreffenden Gases zu erhalten. Nach 30—40 Arbeitsstunden lag die Kurve quantitativ vor.

---

1) Die gleiche Erscheinung hatte ich in „Ann. II" auch bei N_2 mit seinem scharfen Anfangsmaximum angedeutet gefunden, indem die Einkäfigpunkte im Minimumgebiet geringfügig oberhalb der Zweikäfigpunkte lagen. Da ich damals jedoch die Einkäfigmessungen nicht bis zum flachen Maximum weitergeführt hatte, erkannte ich den eigentlichen Grund nicht und berücksichtigte bei der Zeichnung der endgültigen Kurve die beiden Punktreihen in ungefähr gleicher Weise. Bei Korrektur dieser Ungenauigkeit erhält man eine N_2-Kurve, deren Minimum um rund 4 Proz. tiefer ist als angegeben.

Ich glaube, daß diese Form der Verwendung der magnetischen Methode — sowohl was die Kombination von Ein- und Zweikäfigmessungen, als auch was die Benutzung von Fadenelektrometer und Ableitungswiderstand betrifft — einen gewissen meßtechnischen Abschluß darstellt. Daher wird es angebracht sein, für jede der beiden Meßarten ein Beispiel ausführlich zu bringen, besonders da mein Meßverfahren sich in dieser Form von dem Hrn. Ramsauers, das durch ein Meßbeispiel in seiner Arbeit[1]) erläutert ist, äußerlich merklich unterscheidet.

Es interessiert indessen nicht nur das eigentliche Meßbeispiel mit seinen Zahlenwerten, das den Eintragungen im Beobachtungsbuch entspricht, sondern besonders auch der zeitliche Verlauf der Messung. Der meßtechnische Fortschritt hat ja gerade darin sein äußeres Merkmal, daß die für die Durchführung einer Meßreihe notwendige Zeit jetzt nur noch wenige Minuten beträgt. Die kurze Dauer einer Messung bedingt außer dem an sich erwünschten Zeitgewinn besonders die Herabsetzung des Einflusses, den etwaige Änderungen im Meßraum (Änderung des Dampfdruckstandes usw.) auf die Messungen haben.[2])

Entsprechend diesen zwei Gesichtspunkten wird auch eine Trennung in der Darstellung vorgenommen werden. Zunächst sollen lediglich die Meßbeispiele ohne Angabe von Zeiten, daran anschließend dann der Zeitverlauf gegeben werden.

Meßbeispiele

Gemeinsame Angaben zu beiden Beispielen, die während ganzer Reihen von Versuchen ungeändert bleiben:

Gas: Kohlensäure; Probe 1.

Kühlung: Petroläther schmelze.

Lampe: Normal: 8,5 Amp. 70 Volt.

Elektrometerempfindlichkeit: Rund 200 skt/Volt.

Zeitangaben: Die Elektrometermessungen beziehen sich auf eine Aufladung, die 40 skt. entspricht. (Ganze Skala = 50 skt)

---

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 523. 1921.

2) Die erheblichen Schwierigkeiten, die sich bei meiner früheren Untersuchung an HCl (Ann. d. Phys. 82. S. 25. 1927) zeigten, beruhten auf derartigen Änderungen im Meßraum. Sie wären mit dieser Apparatur und diesem Meßverfahren jetzt wesentlich leichter zu überwinden gewesen.

I. *Einkäfigmessung*

Versuch Nr. 268; 14. 3. 27; Beschleunigung 11,95 Volt; $t = 20°$ C

	Stromstärke des Maximums bei Abströmung in Amp.	S	Zeiten in sek. für 40 skt. Aufladung				S	Druck in ZT
Vakuumwerte	1,762	1	6,6	6,7	6,6	6,7	0	~ 0
Gaseinlaß: 12 sec								
Gaswerte	1,760	1	36,5	36,7	—	—		104

(S = Schleierzahl; $ZT = {}^1/_{10\,000}$ mm)

Aus dem Zeitverhältnis $\left(\frac{i_{0\,\text{Vakuum}}}{i_{0\,\text{Gas}}}\right) = 5{,}51$ folgt nach Gl. (2):

$$\alpha = 41{,}8\ \text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ bei } 1\text{ mm},\ 0°\text{ C},$$

zugehörig zu der Geschwindigkeit:

$$v = 3{,}36\sqrt{\text{Volt}}.$$

II. *Zweikäfigmessung*

Versuch Nr. 317; 17. 3. 27; Beschleunigung 13,50 Volt; $t = 20°$ C

		Stromstärke des Maximums bei Abströmung in Amp.	S	Zeiten in sek. für 40 skt. Aufladung				S	Druck in ZT
Vakuum-werte	$v + h$	1,894	1	4,0	4,0	4,0	4,0	1+2	~ 0
	h	1,908	1	6,5	6,6	6,5	6,5		
Gaseinlaß: 10 sec									
Gas-werte	$v + h$	1,888	0	7,8	7,9	7,8	7,8	2	87,5
	h	1,902	0	26,0	26,2	26,2	26,2		

(S = Schleierzahl; $v + h$ = beide Käfige; h = hinterer Käfig allein)

Aus den beiden Zeitverhältnissen folgt nach Gl. (1):

$$\alpha = 50{,}0\ \text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ bei } 1\text{ mm},\ 0°\text{ C},$$

zugehörig zu der Strahlgeschwindigkeit:

$$v = 3{,}62\sqrt{\text{Volt}}.$$

Die Meßbeispiele dürften durch die beigegebenen Erklärungen unmittelbar verständlich sein. Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. man auch „Ann. I" und „Ann. II".

Zeitverlauf

Sowohl für die Ein-, als auch für die Zweikäfigmessungen ist es von ganz besonderer Wichtigkeit, daß die Vakuum- und Gasmessungen möglichst unmittelbar aufeinanderfolgen. Bei der Einkäfigmessung wird ja Konstanz aller Versuchsbedingungen (Lampenintensität, Vakuum....) direkt vorausgesetzt.[1]) Bei der Zweikäfigmessung ist eine Intensitätsänderung aus irgendwelchen Gründen während des Versuchs ohne Bedeutung, denn der mögliche Einfluß bei der Ermittlung der Intensitätsquotienten wird dadurch wirkungslos, daß die Intensitäten für die Käfige mehrfach abwechselnd gemessen werden.[2]) Trotzdem ist möglichst schnelle Aufeinanderfolge von Vakuum- und Gasmessung wünschenswert, da — z. B. wegen einer geringfügigen Druckänderung des Dampfrückstandes — der Wert des Quotienten manchmal zeitlich langsam wandert.

Durch die Verwendung von Fadenelektrometer und Ableitungsmethode ist die Zeitdauer der eigentlichen Meßperioden so wesentlich verringert, daß für die Dauer des ganzen Versuchs die notwendige Wartezeit zwischen Gaseinlaß und zweiter Meßperiode von großem Einfluß für die Gesamtdauer des Versuchs sein wird. Diese Wartezeit, die nach Einlassen von Gas zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes bezüglich Druck und sonstigen Einflüssen notwendig ist, läßt sich unmittelbar aus den Elektrometerangaben entnehmen. Die Meßapparatur kann in der Ableitungsschaltung bei gegebener Elektronengeschwindigkeit zu diesem Zweck direkt als absolutes Manometer[3]) von

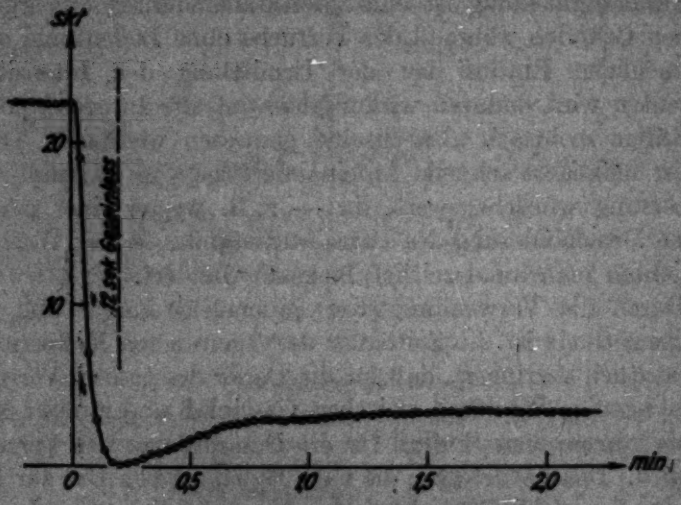
1) Nicht erfüllt ist die Konstanz z. B. — auch wenn die Quarzlampe vollständig konstant brennt — nach längerer Ruhe der Apparatur. So lagen dann die ersten qualitativen Punkte stets zu tief. Erst nachdem die lichtelektrische Platte eine halbe Stunde bestrahlt war, war wieder Konstanz erreicht.

2) Hr. Ramsauer (Ann. d. Phys. 66. S. 548. 1921) machte bei seinen Messungen diesen Einfluß von vornherein dadurch unwirksam, daß er die Intensitäten beider Käfige durch Verwendung von *zwei* Elektrometern gleichzeitig maß.

3) Dieses „Manometer" ist für ein bestimmtes Gas dadurch vollständig geeicht, daß man den Ausschlag bei *einem* bekannten Druck mißt. Infolge der praktischen Trägheitsfreiheit eignet es sich sehr gut zur Verfolgung schnell veränderlicher Druckvorgänge.

praktischer Trägheitsfreiheit benutzt werden. Einem gewissen Maximalausschlag entspricht der Druck Null, einer Verringerung dieses Ausschlages eine Erhöhung des Druckes.

Eine derartige qualitative[1]) Beobachtungsreihe über die Druckeinstellung in der Apparatur nach Einlaß von ~100 ZT CO_2 gibt Fig. 1. Man erkennt aus dem Schaubild, daß in diesem Falle schon 90 Sekunden nach Beginn des 12 Sekunden langen Gaseinlasses Druckgleichgewicht eingetreten war. Daß der Druck kurz nach dem Gaseinlaß zunächst den endgültigen



Druckeinstellung bei Gaseinlaß

Fig. 1

Druck überstieg, hatte seinen Grund wohl in der Hauptsache darin, daß zufällig die Gaseinfüllvorrichtung unmittelbar neben dem Versuchsrohr angebracht war, von wo aus dann erst ein Abströmen des Gases nach den entfernten Teilen der Apparatur eintrat.

Als Endergebnis dieser Betrachtung findet man, daß in diesem Falle eine Wartezeit von 2 Minuten zum Ausgleich durchaus ausreichend wäre. Unter Berücksichtigung dieser Zeit, die

---

1) Diese qualitativen Beobachtungen ließen sich natürlich ohne Schwierigkeiten zu quantitativen umwerten, wenn man außer den Apparatkonstanten auch die Querschnittsgröße für die betreffende Geschwindigkeit als bekannt voraussetzen würde.

für andere Gase von ähnlicher Größenordnung ist, ergeben sich für die Minimaldauern der Meßreihen folgende Werte:

Qualitativer Punkt: Meßdauer rund 3,5 Minuten.
Quantitativer Punkt: Meßdauer rund 5 Minuten.

4. Darstellung der Gase

In diesem Abschnitt sind alle Angaben zusammengestellt, die sich auf die Darstellung der Gase beziehen.

Um von vornherein diejenigen Fehler auszuschalten, die durch unreine Gase hätten entstehen können, wurden — ebenso wie in „Ann. I" und „Ann. II" — fast durchgehend zwei Gasproben verwandt, die auf möglichst verschiedenartige Weise hergestellt waren. Eine Ausnahme wurde bei CH_4 und bei NO gemacht. Bei CH_4 konnte der Reinheitsbeweis — wie später gezeigt werden wird — durch die Querschnittskurve selbst erbracht werden, während NO, das zu den Schlüssen kaum einen Beitrag liefert, von geringem Interesse war. — Betont sei, daß nennenswerte Unterschiede mit den unter Verwendung verschiedener Gasproben erhaltenen Resultaten nirgends auftraten.

Hergestellt wurde die eine Reihe von Gasproben durch Hrn. Dipl.-Ing. Hähnel[1]) im chemischen Institut der Hochschule, die andere Reihe — bis auf Sauerstoff, den ich selbst gewonnen hatte — von Frl. cand. phys. Lilienthal[2]) gemeinsam mit mir. Die beiden Reihen von Proben sind im folgenden mit „Probe 1" bzw. „Probe 2" bezeichnet worden.

Sauerstoff O_2

Probe 1 durch Elektrolyse von $Ba(OH)_2$-Lauge. Reinigung von mitgerissenem Wasserstoff durch Leiten über einen glühenden Platinasbestkontakt. Trocknung durch CrO_3-haltige H_2SO_4 und P_2O_5.

Probe 2 Gewinnung durch Erwärmen von MnO_2 unter großen Vorsichtsmaßregeln.

---

1) Ich möchte nicht versäumen, Hrn. Dipl.-Ing. Hähnel für die Darstellung der Gase zu danken und ebenso Hrn. Prof. v. Wartenberg für die Angabe der Darstellungsweise und das Interesse an der einwandfreien Durchführung der Darstellung in seinem Institut.

2) Ebenso danke ich Frl. Lilienthal für den Eifer und die Sorgfalt, mit der sie die zweite Reihe von Gasproben herstellte.

Methan CH_4

Probe 1 durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumcarbid (Al_4C_3). Entfernung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Waschen mit Bromwasser, Entfernung der Bromdämpfe durch Waschen mit Kalilauge. Trocknung mit H_2SO_4 und P_2O_5. Mehrfache Kondensation und Destillation mit flüssiger Luft zur Entfernung von Wasserstoff und sonstigen tief siedenden Verunreinigungen.

Kohlenoxyd CO

Probe 1 durch Erwärmen von Natriumformiat (Ameisensäure) mit konzentrierter Schwefelsäure. Reinigung von Kohlendioxyd und Säuredämpfen durch Leiten des Gases durch eine Waschflasche mit Kalilauge. Trocknung durch Phosphorpentoxyd.

Probe 2 durch Wasserentziehung aus Oxalsäure genau nach den Angaben von Moser.[1])

Kohlendioxydverunreinigungen, die möglicherweise noch vorhanden sein konnten, waren wegen der Kondensation dieses Gases bei Temperatur der flüssigen Luft ohne Einfluß auf die Messungen.

Kohlendioxyd CO_2

Probe 1 durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gelöstes Natriumbikarbonat. Die Reinheit des Gases wurde durch direkte Analyse nachgewiesen. Das in 4prozentige KOH-Lösung eingeleitete Gas wurde bis auf 0,02 Gewichtsprozente absorbiert.

Probe 2 aus Natriumbikarbonat durch Erhitzen nach Vorschrift von Moser.[1])

Für beide Gasproben ist der Beweis dafür, daß praktische Freiheit von O_2 und anderen permanenten Gasen vorhanden war, dadurch erbracht, daß bei Kondensation mit flüssiger Luft das CO_2 in der Apparatur einen Druck $< 1\,ZT$[2]) hatte.

Stickoxydul N_2O

Probe 1 durch Zerfall von Hydroxylaminnitrat. Nach Auflösen von Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser wurde tropfenweise eine Lösung von $NaNO_2$ zugegeben und dann gelinde erhitzt. Durchleiten des Gases durch eine Waschflasche mit

1) L. Moser, Die Reindarstellung der Gase. Stuttgart 1920.
2) $ZT = {}^1/_{10000}$ mm.

konzentrierter Kalilauge. Trocknung mit H_2SO_4 und P_2O_5. Weitere Reinigung durch fraktionierte Destillation.

Probe 2 durch Erhitzen eines Gemisches von Natronkalisalpeter mit Ammonsulfat wieder ganz nach Moserschen Angaben.

Stickoxydul NO

Probe 1. In erwärmte 6prozentige Lösung reinsten Kaliumnitrites war tropfenweise 10prozentige H_2SO_4 gegeben worden. Entfernung höherer Stickoxyde durch mehrfaches Waschen mit konzentrierter H_2SO_4. Fraktionierte Destillation, wobei die mittlere Fraktion aufgefangen wurde.

II. Ergebnisse der Messungen

5. Grundkomponenten

Die Komponenten, d. h. die chemischen Elemente, aus denen sich die hier interessierenden gasförmigen Verbindungen zusammensetzen, sind: C, H_2, N_2 O_2. Über die Kenntnis ihrer Wirkungsquerschnitte bei kleinen Geschwindigkeiten ist folgendes zu sagen.

Kohlenstoff ist als fester Körper der Untersuchung unzugänglich.

Wasserstoff und *Stickstoff* sind von mir nach verschiedenen Methoden untersucht worden. Zum späteren Vergleich werde ich die zeitlich zuletzt gewonnenen Kurven[1]) benutzen, da sie an sich mit größerer Genauigkeit, dann aber auch auf die gleiche Art und mit gleicher Apparatur wie diejenigen der Verbindungen erhalten sind.

Sauerstoff. Über den genauen Verlauf der Querschnittskurve dieses Gases im Gebiet zwischen 1 und 7 $\sqrt{\text{Volt}}$[2]) war bisher nichts bekannt. Das lag im wesentlichen wohl daran, daß bei den neueren Arbeiten der Sauerstoff wegen der Verwendung von Glühdrähten als Elektronenquelle nicht untersucht werden konnte. Im Gegensatz dazu steht der Untersuchung bei der von mir benutzten lichtelektrischen Elektronenauslösung nichts im Wege.

---

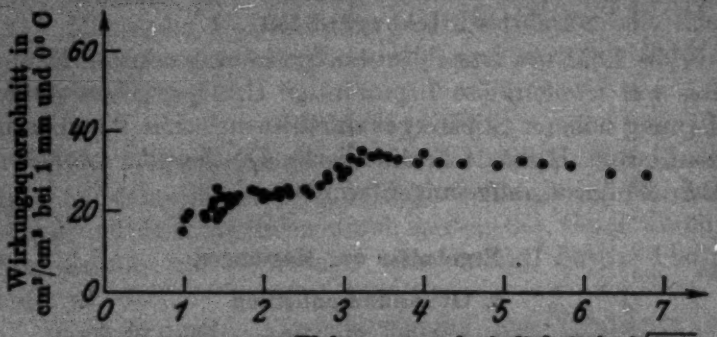
1) Diese Kurven von H_2 und N_2 sind dargestellt in den Figg. 12 bzw. 11 von „Ann. II", auf den Seiten 939 bzw. 938.

2) Zwischen $\sqrt{\text{Volt}}$ und cm/sec gilt die Beziehung:

$$1\sqrt{\text{Volt}} = 0{,}595 \cdot 10^8 \text{ cm/sec}.$$

Die mit Probe 2 unter Anwendung von flüssiger Luftkühlung erhaltenen Meßpunkte der Einkäfigmethode gibt Fig. 2.

Das Schaubild zeigt zunächst rein meßtechnisch die schon besprochene erhebliche Überlegenheit der Einkäfigmethode. Im



Querschnittmessungen mit einem Käfig an Sauerstoff (Probe 2)
Fig. 2

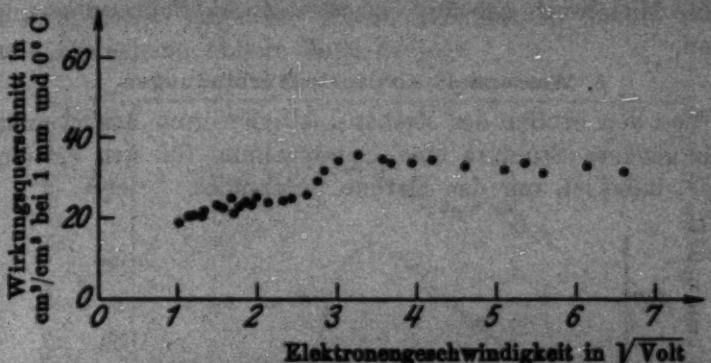
Gegensatz zu meinen früheren Messungen an Wasserstoff und Stickstoff, welche im Hauptgebiet allein mit der Zweikäfigmethode erhalten waren, streuen die Einzelwerte hier nur relativ wenig, so daß auch die Feinheiten der Querschnittskurve, die sonst im besten Falle verwischt angedeutet gewesen wären, gut zu erkennen sind.

Die Sauerstoffkurve ist insofern recht interessant, als sie wieder einen ganz neuen Kurventyp darstellt. Zunächst tritt bei Annäherung von hohen Geschwindigkeiten her ein fast geradliniger, sehr langsam ansteigender Verlauf auf, dann unvermittelter ungleichmäßiger Abfall.

Da ein glatter Abfall ohne Wendepunkte mir nach der bisherigen Kenntnis der Querschnittskurven wahrscheinlicher erschien, vermutete ich eine Kurvenänderung durch Verunreinigung des Gases. Es kommt da nur die Aufprägung des sehr scharfen Anfangsmaximums der Stickstoffkurve in Betracht, wofür allerdings die vorgenommene Spektraluntersuchung keine Anhaltspunkte lieferte.[1])

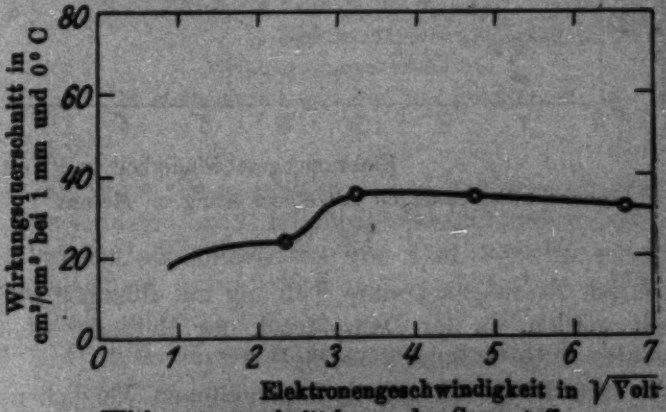
1) Ebenso war nach Moser, Die Reindarstellung von Gasen (S. 63) kein Stickstoff, sondern höchstens CO_2 in Spuren zu vermuten, die indessen infolge des sehr kleinen Dampfdruckes bei Anwendung von flüssiger Luft zur Kühlung sicherlich unwirksam waren.

Der Beweis dafür, daß es sich hier nicht um eine derartige Verunreinigung handelte, wurde durch Untersuchung einer zweiten Sauerstoffprobe erbracht, die auf ganz andere Weise hergestellt worden war. Die mit dieser Probe erhaltenen Punkte



Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Sauerstoff (Probe 1)
Fig. 3

sind in Fig. 3 eingetragen. Auch diese Punkte geben wieder eine Kurve mit zwei Wendepunkten, auch wenn die dazwischenliegende Horizontalität der Kurve nicht ganz so deutlich hervortritt wie bei dem Sauerstoff aus MnO_2.



Wirkungsquerschnittskurve des Sauerstoffs
mit quantitativen Punkten o
Fig. 4

Nach dieser Kontrolle glaube ich, die zwei Wendepunkte der Sauerstoffkurve als reell ansehen zu sollen.

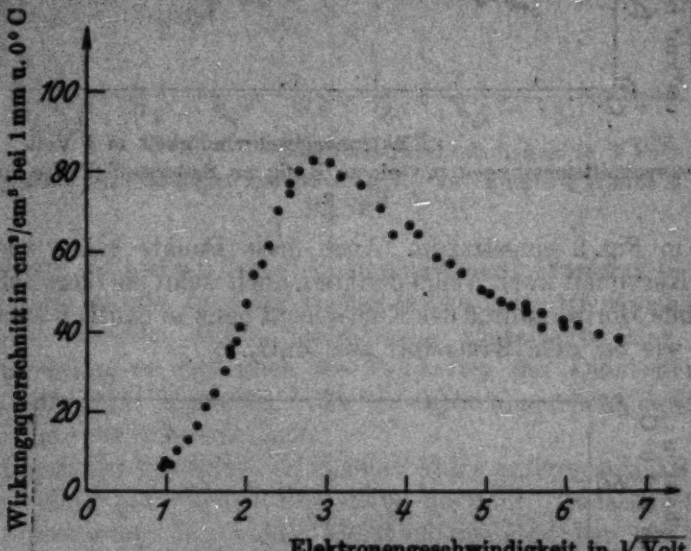
In Fig. 4 ist schließlich die endgültige Kurve unter Berück-

sichtigung aller Messungen durch die mit Probe 2 gemessenen quantitativen Punkte hindurchgelegt.[1])

Zu bemerken ist noch, daß hier wie auch bei allen übrigen untersuchten Gasen dieser Arbeit die eingetragenen quantitativen Punkte Mittelwerte aus fünf einzelnen Zweikäfigmessungen darstellen.

6. Wasserstoff-Kohlenstoffverbindungen

Von den Stoffen der Methan-, Äthylen- und Azetylenreihe, deren genaues Studium eine Untersuchung für sich erfordern würde, habe ich nur das Methan untersucht.



Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Methan

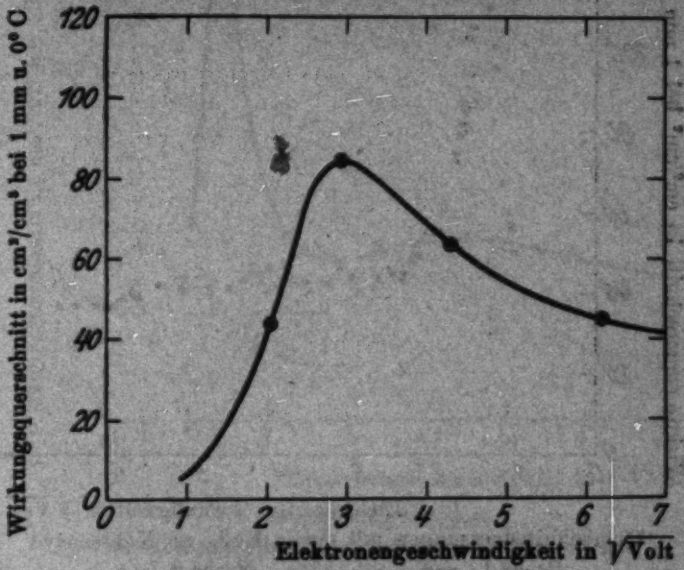
Fig. 5

Bei den Messungen konnte Kühlung mit flüssiger Luft angewandt werden, da der Dampfdruck des Methans bei dieser Temperatur noch ~ 90 mm beträgt.

Die mit der Einkäfigmethode erhaltenen Versuchspunkte sind in Fig. 5 eingetragen worden. Man erkennt, daß Methan den gleichen Kurvencharakter hat wie die schweren Edelgase.

1) Dabei habe ich hier, wie auch bei den anderen endgültigen Kurven dieser Arbeit, die Kurven bis ins Anfangsgebiet vollständig ausgezogen. Man wird jedoch im Auge behalten müssen, daß die Kurven bei kleinsten Geschwindigkeiten nicht mehr so genau sind wie bei höheren.

Das Methan hätte nach Moser[1]) noch Wasserstoff als Verunreinigung enthalten können. Daß dieses jedoch nicht in merklichem Maße der Fall war, zeigte sich daran, daß der Querschnitt bei kleinen Geschwindigkeiten *sehr* kleine Werte annahm. Eine erhebliche Wasserstoffbeimengung hätte infolge der noch hohen Lage der Wasserstoffkurve in diesem Gebiet eine entsprechend höhere Lage bedingt.



Wirkungsquerschnittskurve des Methans mit quantitativen Punkten ●
Fig. 6

In Fig. 6 ist die endgültige Kurve gegeben, die durch die miteingezeichneten quantitativen Punkte hindurchgelegt wurde, welche wieder als Mittelwerte von fünf Einzelmessungen gewonnen sind.

7. Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen

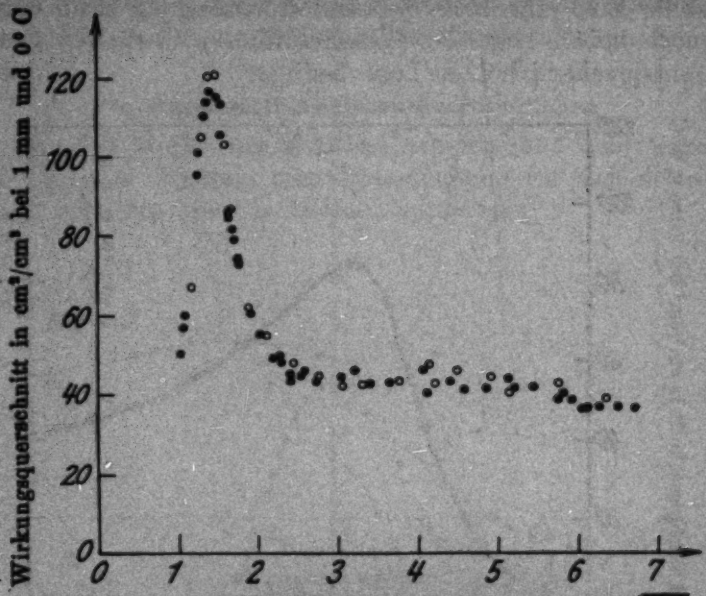
Es wurden untersucht Kohlenoxyd (CO) und Kohlendioxyd (CO_2).

a) *Kohlenoxyd.* Die Messungen wurden unter Anwendung von Kühlung mit flüssiger Luft vorgenommen.

---

1) Moser, a. a. O., S. 128.

In Fig. 7 sind die Meßpunkte der Einkäfigmethode eingetragen worden. Die meisten Messungen wurden mit Probe 1 durchgeführt (•). Für Kontrollpunkte (○) wurde Probe 2 benutzt. Beide Proben gaben praktisch übereinstimmende Werte.



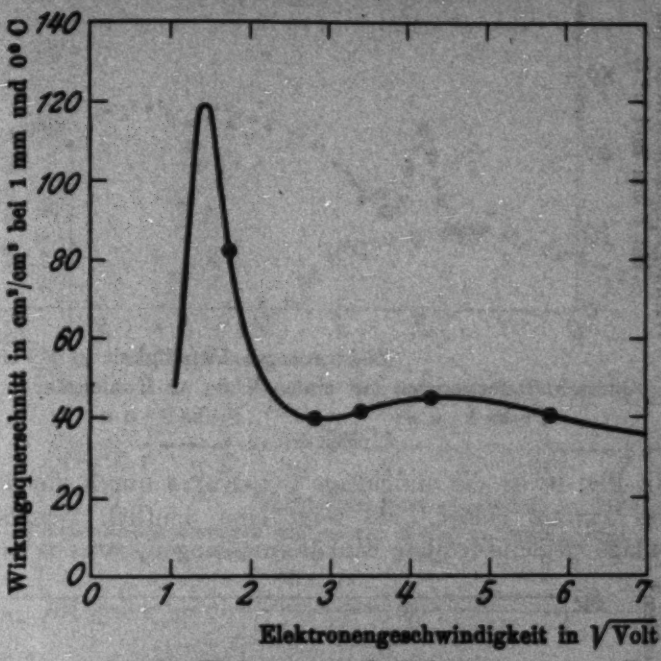
Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Kohlenoxyd
Probe 1 • • Probe 2 ○ ○

Fig. 7

In Fig. 8 ist die endgültige Kurve unter Benutzung der mit Probe 1 gemessenen quantitativen Punkte aufgezeichnet. Es zeigt sich hier deutlich der in Abschnitt 2 (Einfluß b) besprochene Einfluß des ausgeprägten ersten Maximums auf die Einkäfigmessungen, der eine Verwischung des unmittelbar anschließenden kleinen Minimums bedingt. Die erhaltene Kurve erinnert stark an die des Stickstoffs. Das bei kleiner Geschwindigkeit gelegene Maximum ist noch ausgeprägter als bei Stickstoff. Es liegt außerdem bei noch etwas tieferer Geschwindigkeit, weswegen die Festlegung seiner Absoluthöhe nur noch durch die Einkäfigmessungen vorgenommen werden konnte.

Es sei noch erwähnt, daß das Vorhandensein und die Lage des ersten Maximums auch durch Aufnahme von Verteilungs-

kurven im Vakuum und Gas, wie ich es in „Ann. II" ausführlich beschrieben habe[1]), kontrolliert wurde.



Wirkungsquerschnittskurve
des Kohlenoxyds mit quantitativen Punkten ●

Fig. 8

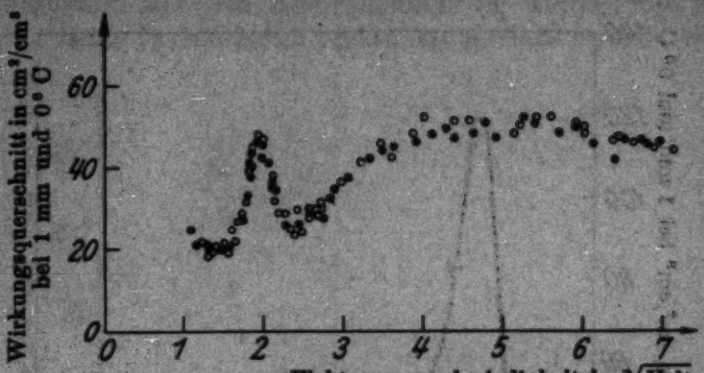
b) *Kohlendioxyd.* Bei den Messungen wurde als Kühlung eine Schmelze von festem Petroläther benutzt, bei deren Temperatur von $-140°$ C das Kohlendioxyd den für die Messungen ausreichenden Dampfdruck von $\sim 0{,}5$ mm hat.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz wurde mittels Mc Leod nachgeprüft und praktisch erfüllt gefunden. Die Ergebnisse der Messungen nach der Einkäfigmethode gibt Fig. 9. Zu den Messungen wurden beide Proben in gleichem Ausmaße benutzt. Sie gaben übereinstimmende Werte.

Abermals wurde ein ganz neuer Kurventyp erhalten: Zwei Maxima mit *ähnlicher* Maximalhöhe. Das eine Maximum, das bei kleiner Geschwindigkeit liegt, ist schmal, das andere

1) „Ann. II", Abschnitt 6, S. 931.

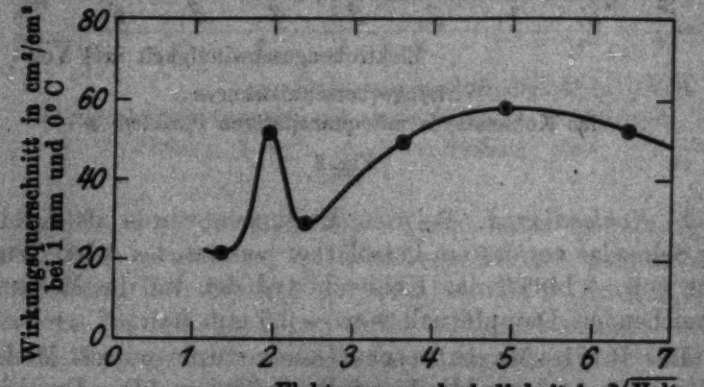
sehr breit, aber trotzdem sehr ausgeprägt im Gegensatz zu CO und N_2; zwischen beiden liegt ein relativ tiefes Minimum.



Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Kohlensäure
Probe 1 • • Probe 2 o o

Fig. 9

In Fig. 10 ist die endgültige CO_2-Kurve durch die quantitativen Punkte gelegt. Sie zeigt eine deutlich verschobene Höhenlage gegenüber den Einkäfigmessungen, woraus auf die



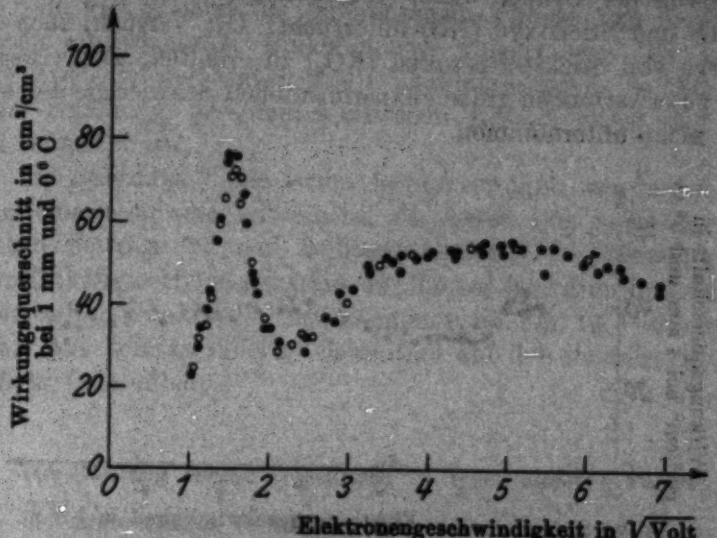
Wirkungsquerschnittskurve
der Kohlensäure mit quantitativen Punkten •

Fig. 10

in Abschnitt 2 besprochene Beeinflussung des lichtelektrischen Effekts durch das Gas geschlossen wurde.

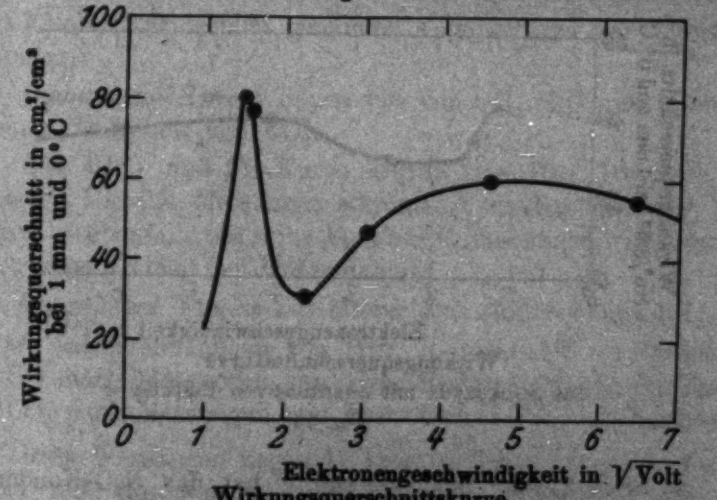
Besonders interessant ist auch, daß der bei kleinster Geschwindigkeit (1,38 $\sqrt{\text{Volt}}$) gemessene „quantitative" Punkt praktisch mit den „qualitativen" Punkten zusammenfällt. Das

läßt nach den Überlegungen des Abschnittes 2 darauf schließen, daß in einem Teil des Gebietes unterhalb dieser Geschwindig-



Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Stickoxydul
Probe 1 • • Probe 2 o o

Fig. 11



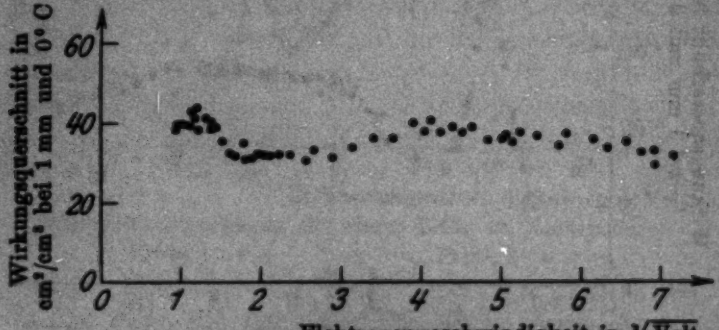
Wirkungsquerschnittskurve
des Stickoxyduls mit quantitativen Punkten •

Fig. 12

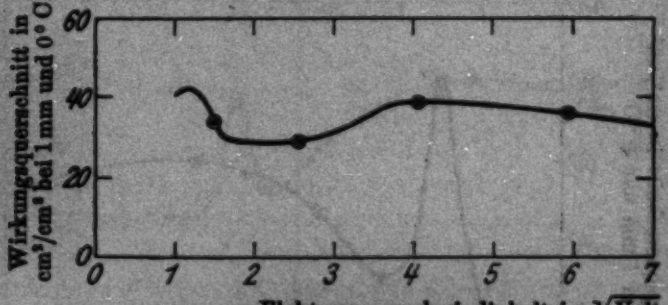
keit starke Absorption herrscht. Der von den Einkäfigmessungen angedeutete Wiederanstieg der Kurve ins Gebiet kleinster Geschwindigkeiten scheint danach reell zu sein.

8. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen

Von der Gruppe dieser Verbindungen wurde Stickoxydul (N_2O) und Stickoxyd (NO) untersucht. Der Versuch, auch die Kurve von Stickstoffperoxyd (NO_2) zu erhalten, wurde wegen der zu erwartenden großen experimentellen Schwierigkeiten erst gar nicht unternommen.



Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Stickoxyd
Fig. 13



Wirkungsquerschnittskurve
des Stickoxyds mit quantitativen Punkten ●
Fig. 14

a) *Stickoxydul.* Bei $\sim -140°$ C hat das N_2O-Kondensat noch den ausreichenden Dampfdruck von ~ 2 mm, so daß ebenso wie bei CO_2 Kühlung mit einer Petrolätherschmelze angewandt werden konnte. Ebenso war auch hier das Boyle-Mariottesche Gesetz bei den Meßdrucken praktisch erfüllt.

Die Punkte der Einkäfigmethode zeigt Fig. 11. Sie sind

wie früher nach den beiden Proben unterschieden. Auch hier ist die praktische Übereinstimmung deutlich.

In Fig. 12 sind die quantitativen Punkte mit der nach ihnen eingerichteten Einkäfigkurve aufgetragen. Es liegen die Zwei- wieder unter den Einkäfigmessungen, so daß auf eine Erhöhung des lichtelektrischen Effekts durch das Gas zu schließen ist.

b) *Stickoxyd.* Wie schon früher erwähnt, wurde bei NO nur eine Gasprobe untersucht, da dieses Gas keine wesentlichen Beiträge zu den Schlüssen liefert. Die Einzelpunkte der Einkäfigmethode zeigt Fig. 13; die aus fünf Einzelmessungen gemittelten Punkte der Zweikäfigmethode Fig. 14. Bei diesem Gase war kein merklicher Gaseinfluß auf den lichtelektrischen Effekt feststellbar.

III. Stellung meiner Messungen zu denen anderer Autoren

9. Vergleich des bisherigen Materials mit dem meinigen

Über die in der Arbeit untersuchten Gase sind in dem hier interessierenden Gebiet unterhalb 50 Volt (entsprechend $\sim 7\sqrt{\text{Volt}}$) nur wenige genauere Angaben aus der Literatur bekannt.

Quantitative Kurven liegen vor von CH_4, CO und in einem kleinen Teilgebiet von CO_2.

Die CH_4- und CO-Kurve wurde von Hrn. Brode[1]) gemessen. Die CO_2-Messungen stammen von Hrn. Mayer[2]) und zeigen — ebenfalls wie seine H_2- und N_2-Messungen — Konstanz im ganzen Gebiet der Untersuchung.

Quantitative Punkte aus älterer Zeit sind bekannt bei:

O_2 nach Messungen von Hrn. Robinson[3]) (4 Punkte)
CO nach Messungen von Hrn. Robinson[3]) (4 Punkte)
CO_2 nach Messungen von Hrn. Lenard[4]) (2 Punkte)

Diese Messungen liegen 17 bzw. 24 Jahre zurück und sind daher mit den weniger vollkommenen Hilfsmitteln der da-

1) R. B. Brode, Phys. Rev. **25**. S. 636. 1925.
2) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**. S. 451. 1921.
3) J. Robinson, Ann. d. Phys. **31**. S. 805. 1910.
4) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. S. 714. 1903.

maligen Untersuchungstechnik gewonnen worden. Außerdem ist zu bedenken, daß sie als Endpunkte von Kurvenzügen für das Gebiet höherer Geschwindigkeiten bis zu mehreren Tausend Volt mit Apparaturen erhalten wurden, die den speziellen Anforderungen der hohen Geschwindigkeiten angepaßt waren. Sie gaben das sehr wertvolle Resultat, daß die Querschnitte der Gase obere Grenzwerte nicht überschreiten und legten die „mittlere Absoluthöhe" der Querschnittskurven einzelner Gase fest. Die „Feinstruktur" dieses Teils der Querschnittskurven können die wenigen Punkte nicht geben.

Qualitative Vermutungen über den Gang der Querschnittskurve nach der Åkessonschen Methode in ihrer allereinfachsten Form liegen nach Messungen von Hrn. Åkesson[1]) selbst bei allen hier untersuchten Gasen bis auf NO vor. Außerdem sind Kurven nach abgeänderter Åkessonscher Meßart in CH_4 von Hrn. Glockler[2]) aufgenommen worden.

Diese qualitativen Ergebnisse blieben bisher ohne Beachtung, denn es „fehlte gründliche Untersuchung und vor allem die Durchführung der Absorptionsmessungen, so daß die Deutung zweifelhaft bleiben mußte."[3]) Die skeptische Betrachtung dieser Beobachtungen ist vollständig berechtigt. Anregung, Ionisation[4]), Elektronenreflexion[5]) können „selektive" Absorption vortäuschen. Åkessonsche Kurven können Querschnittsmaxima wohl vermuten lassen, sind aber nicht geeignet, eine Erscheinung zu beweisen, die zunächst allen theoretischen Erwartungen widerspricht. Erst *nach* Kenntnis der Querschnittskurve selbst können sie einwandfrei gedeutet und so zur Bestätigung quantitativer Kurven herangezogen werden.

Es mögen jetzt die vorstehend aufgezählten Kenntnisse im einzelnen mit meinen Kurven verglichen werden.

---

1) N. Åkesson, Lunds Univ. Arsskr. 12. Nr. 11. 1916.

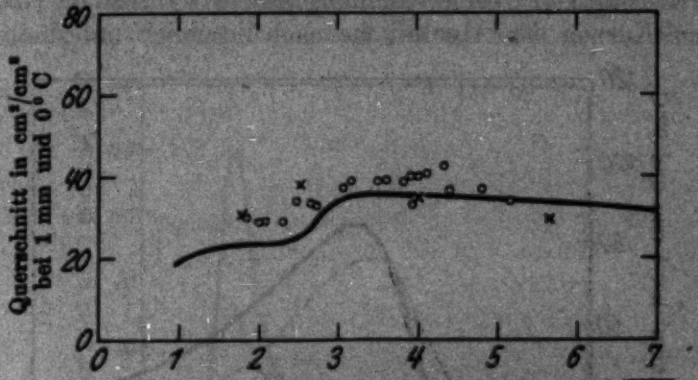
2) G. Glockler, Proc. Nat. Acad. Sciences America 10. S. 155. 1924.

3) Handbuch d. Experimentalphysik Bd. 14, Aufsatz von P. Lenard, S. 189; vgl. auch J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926. S. 27.

4) Vgl. R. Minkowski und H. Sponer, ZS. f. Physik 15. S. 399. 1923. In dieser Arbeit spielt die richtige Deutung der durch verschieden starke Absorption und Ionisation des Gases bedingten Gestalt der Åkessonkurven eine sehr wichtige Rolle.

5) Vgl. die Deutungsmöglichkeit durch Elektronenreflexion bei H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 474. 1921.

Sauerstoff. In der Einleitung zu dieser Arbeit wurden Messungen an Sauerstoff erwähnt, die von mir mit der in „Ann. I" angewandten Methode gewonnen worden waren. Diese bisher unveröffentlichten Messungen sind zusammen mit der in dieser Arbeit gewonnenen quantitativen Sauerstoffkurve in Fig. 15 zusammen aufgetragen.



Sämtliche Querschnittsmessungen an Sauerstoff

Eigene Messungen { Nach Lenardmethode o
Diese Arbeit ——

Punkte Hrn. Robinsons ×

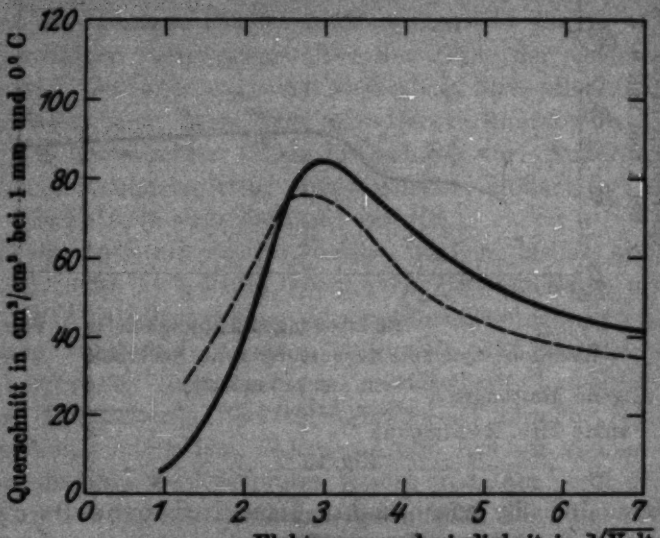
Fig. 15

Dazu sind die vier Punkte Hrn. Robinsons[1]) (×) gezeichnet. Meine älteren Sauerstoffmessungen, denen nicht diejenige quantitative Bedeutung wie den neuen zuzumessen ist, zeigen den gleichen Kurvencharakter unter Verwischung der Einzelheiten. Sie liegen durchgehend über 10 Proz. höher als die neuen Werte. Hrn. Robinsons Punkte geben ungefähr die gleiche Absoluthöhe wie meine Werte. — Hr. Akesson folgert aus seinen eigenen Messungen die „Geschwindigkeit, bei welcher die selektive Absorption einsetzt" zu $\sim 2{,}6\sqrt{\text{Volt}}$. Diese Vermutung wird durch meine Ergebnisse insofern bestätigt, als bei dieser Geschwindigkeit der Anstieg der Absorptionsfähigkeit nach höheren Geschwindigkeiten hin, der bei $\sim 3{,}2\sqrt{\text{Volt}}$ sein Ende erreicht, beginnt. Von einem gleichsam unvermittelten „Einsetzen selektiver Absorption" kann in-

1) Reduziert wie in „Ann. I" auf 0° C unter der Annahme, daß die Originalwerte sich auf Zimmertemperatur (20° C) beziehen.

dessen weder hier noch bei den übrigen Gasen gesprochen werden.

Methan. In Fig. 16 sind zusammen eingetragen die Kurven von Hrn. Brode[1]) und mir. Auch hier, ebenso wie bei dem Vergleich der Brodeschen Stickstoff–Wasserstoff- und Argonkurven mit den meinigen, zeigt sich wieder, daß im allgemeinen Kurvencharakter Übereinstimmung besteht, während die Brodeschen Kurven der Absoluthöhe nach erheblich unterhalb der



Sämtliche Querschnittmessungen an Methan
Eigene Messungen ————
Kurve Hrn. Brodes - - - -
Fig. 16

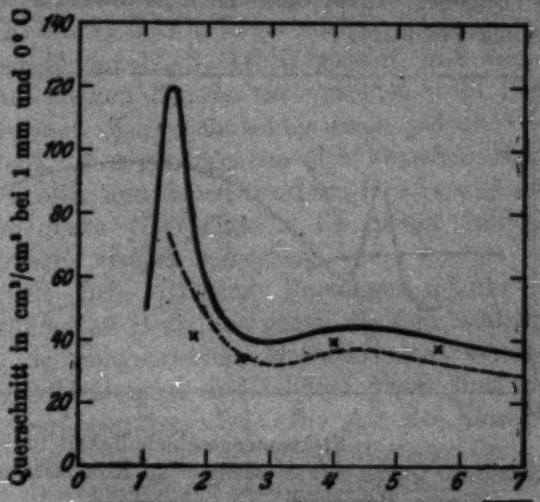
meinigen liegen. Speziell bei CH_4 ist noch zu bemerken, daß die gesamte Brodesche Kurve gegenüber der meinen nach kleinen Geschwindigkeiten hin verschoben ist.[2]) Demzufolge liegt bei meiner Kurve das Maximum bei etwas höherer Geschwindigkeit. Das sowohl nach Hrn. Åkesson als auch nach

1) Hrn. Brodes Kurve wurde von 20° auf 0° C reduziert. Vgl. „Ann. I" S. 557 Anm. 1.

2) Speziell zu Hrn. Brodes Ergebnissen an CH_4 macht Hr. Lenard (Handbuch der Experimentalphysik Bd. 14. S. 194. 1927) den Einwand, daß sie „mit dem für zersetzliche Gase kaum geeigneten Glühdraht" erhalten worden seien.

Hrn. Glockler zwischen 2,5 und 3,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ zu vermutende ausgeprägte Maximum wird durch die quantitativen Messungen bewiesen.

Kohlenoxyd. Entsprechend wurde in Fig. 17 die Brodesche Kurve von CO mit der meinigen und den Robinsonschen Punkten zusammengezeichnet. Auch hier liegt die Übereinstimmung ähnlich. Der Kurvencharakter ist bei Hrn. Brode und mir gleich, dagegen liegt meine Kurve wieder höher. Meine



Sämtliche Querschnittsmessungen an Kohlenoxyd
Eigene Messungen ——————
Kurve Hrn. Brodes – – – – –
Punkte Hrn. Robinsons ×

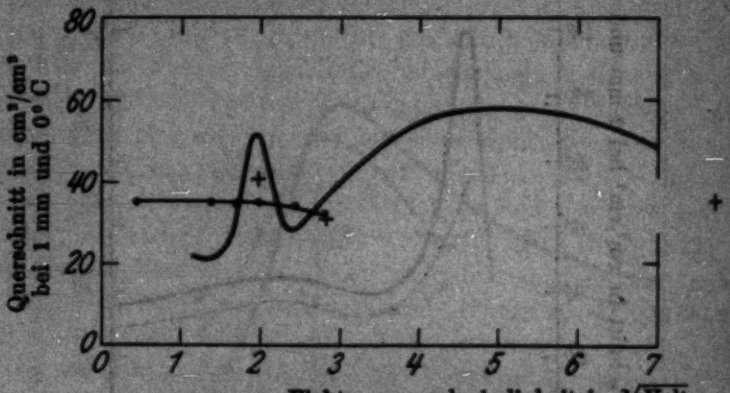
Fig. 17

Untersuchung ergibt noch — ähnlich wie bei Stickstoff — ein scharfes Maximum bei $\sim 1{,}4\sqrt{\text{Volt}}$, also in dem Gebiet sehr kleiner Geschwindigkeiten, das Hr. Brode nicht mehr erreicht hat. Nach Hrn. Åkesson waren beide Maxima bei ähnlichen Geschwindigkeiten zu vermuten. Selbst bei Hrn. Robinson findet sich schon eine leichte Andeutung des wahren Verlaufs.

Kohlensäure. Fig. 18 gibt meine Kurve mit Hrn. Lenards[1])

1) Die Reduktion hat nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung Hrn. Lenards für alle seine Messungen von 12° C Zimmertemperatur aus zu erfolgen.

drei Punkten (+) und mit Hrn. Mayers Kurve. Der Sachverhalt liegt ähnlich wie bei Stickstoff und Wasserstoff. Während Hrn. Lenards Punkte mit der mittleren Absoluthöhe meiner Kurven praktisch übereinstimmen und sich in ihrer scheinbaren Streuung der Kurve anschmiegen, zeigen Hrn. Mayers Messungen, die den genauen Kurvenverlauf im Anfangsgebiet geben sollen, einen unvereinbaren Widerspruch gegenüber dem von mir gefundenen ausgeprägten Maximum in diesem Gebiet. — Dagegen findet sich Hrn. Åkessons Vermutung zweier Maxima bestätigt.



Sämtliche Querschnittsmessungen an Kohlensäure
Eigene Messungen
Kurve Hrn. Mayers
Punkte Hrn. Lenards

Fig. 18

Stickoxydul. Das von Hrn. Åkesson vermutete „Einsetzen selektiver Absorption" zwischen 1,5 und $2\sqrt{\text{Volt}}$ einerseits und zwischen 2,5 und $3{,}5\sqrt{\text{Volt}}$ andererseits wird durch meine Messungen wie es Fig. 12 zeigt, bestätigt.

Stickoxyd. Aus der Literatur sind keine Angaben über diesen Stoff zu entnehmen. —

Überblickt man nochmals die Resultate des Literaturvergleichs in ihrer Gesamtheit, so kann man zweierlei feststellen. Erstens besteht — abgesehen von Hrn. Mayers Messungen[1]) — kein direkter Widerspruch zwischen meinen Kurven und den bisherigen Kenntnissen aus der Literatur, die allerdings nur

1) Vgl. nächsten Abschnitt.

spärlich sind. Zweitens sind Hrn. Åkessons Schlüsse durch meine Versuche bestätigt worden, wobei jedoch nochmals (vgl. auch S. 1092) betont werden muß, daß diese Vorhersagen ohne eine derartige Bestätigung keine Beweiskraft besitzen würden.[1])[2])

10. Bemerkungen zu dem bisherigen Material und den daraus gezogenen Folgerungen

Die beiden eingehenden quantitativen Arbeiten[3]) des Gebiets kleiner Geschwindigkeiten sind die von Hrn. H. F. Mayer[4]) und Hrn. Brode.[5]) Ich habe im vorigen Abschnitte, wie auch schon früher in der H_2-N_2-Arbeit gezeigt, daß zwischen Hrn. Brodes und meinen Kurven im einzelnen wohl Unterschiede, dem allgemeinen Kurvencharakter nach jedoch Übereinstimmung besteht. Dagegen ergaben sich zwischen Hrn. Mayers Kurven einerseits und denen von Hrn. Brode und mir andererseits unvereinbare Gegensätze. Zu diesen beiden Arbeiten möchte ich noch einiges bemerken.

Bezüglich Hrn. Brodes Messungen glaube ich meine früher[6]) geäußerten Bedenken gegen die sehr weitgehende Vereinfachung der magnetischen Methode nicht verschweigen zu sollen. Seine Messungen sind in dem Sinne „quantitativ", als ein Bezugswert benutzt wird. Die Art des Bezugswertes ist aber ganz anders als bei den Zweikäfigmessungen. Während bei diesen tatsächlich die Anfangsintensität gemessen wird, nämlich beim Eintreten in den ersten Käfig, benutzt Hr. Brode die gesamte von dem Glühdraht ausgehende Elektronenmenge als ein Maß der Anfangsintensität. Hr. Brode muß infolge-

1) Ich möchte an dieser Stelle ein Versehen in „Ann. 1" (S. 568) richtig stellen. Ich schrieb: „So leitete Hr. Åkesson aus seinen Kurven bei Stickstoff ein Absorptionsmaximum ab. Es ist das zweite bei höherer Geschwindigkeit gelegene." Richtig ist, daß Hr. Åkesson das *erste* sehr steile, bei niedriger Geschwindigkeit gelegene gefunden hat, während ihm das sehr flache Maximum bei höherer Geschwindigkeit entgangen ist.

2) Man wird daher jetzt auch seine Vermutung über zwei Maxima der Kurve von Propylen (C_3H_6) als zutreffend annehmen können. Die Maxima sind in den Bereichen 1,6—1,9 und 2,6—2,8 mit einem Minimum dazwischen im Bereich 2—2,1 $\sqrt{\text{Volt}}$ zu vermuten.

3) Betreffs der älteren Messungen und der qualitativen Vermutungen verweise ich auf den vorhergehenden Abschnitt.

4) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

5) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

6) Vgl. „Ann. I", S. 557, Anm. 1.

dessen die schwer beweisbare Voraussetzung machen, daß das Verhältnis der Intensität, welche in den Käfig gelangt, zu der, welche insgesamt vom Glühdraht ausgeht, bei Gaseinlaß konstant bleibt, während man sich eine ganze Reihe von Einflüssen denken kann, die dies Verhältnis verändern. Als ein Beispiel sei da die mögliche Gestaltsänderung der Verteilungskurve bei Gaseinlaß erwähnt. Außer diesen Fehlerquellen, welche durch die Benutzung der Gesamtemission als Bezugswert auftreten können, ist auch der von mir für meine Einkäfigmessungen in Abschnitt 2 diskutierte Einfluß b des Beschleunigungsbereiches zwischen Elektronenquelle und erster Blende prinzipiell vorhanden. Schließlich wäre noch der unübersehbare Einfluß des Glühstromes mit seinem Magnetfeld zu erwähnen.

Wegen aller dieser Gründe wird man seinen Messungen wohl eine gewisse quantitative Bedeutung, jedoch nicht denjenigen quantitativen Wert zusprechen dürfen wie den Zweikäfigmessungen. —

Die Messungen Hrn. H. F. Mayers an H_2 und N_2 zeigen gegenüber sonstigen Ergebnissen unvereinbare Widersprüche. Der Grund dafür ist ungeklärt, da es mir nicht gelang, die Mayerschen Werte mit einer ganz entsprechenden Anordnung unter denselben Versuchsbedingungen zu reproduzieren.[1]) In vorliegender Arbeit wurde ein ähnlicher Widerspruch gefunden. Während Hrn. Mayers Kurve für CO_2 eine vollständige Konstanz zeigt, finde ich in demselben Gebiet ein scharf ausgeprägtes Maximum von ähnlicher Größenordnung wie bei den sonstigen Gasen. Wenn ich auch hier eine andere Anordnung als Hr. Mayer zur Untersuchung anwandte, die definitionsgemäß einen unterschiedlichen Wert ergeben kann, so ist doch der prinzipiell andersartige Kurvenverlauf hierdurch nicht erklärbar, wie es unter anderem meine Untersuchungen an H_2 und N_2 mittels der beiden sich hier gegenüberstehenden Methoden und Apparaturen zeigen.

Damit ist jetzt bei allen Nichtedelgasen[2]), bei denen Hr. Mayer einen konstanten Grenzwert des Querschnitts fand, eine starke Geschwindigkeitsabhängigkeit bewiesen. Man wird

1) „Ann. I", Abschnitt 12, S. 566.

2) Die Konstanz, die Hr. Mayer bei He fand, hat sich durch die Messungen Hrn. Ramsauers ebenfalls als ein wenn auch flaches Maximum herausgestellt.

daher sowohl die experimentellen Ergebnisse seiner Absorptionsmessungen als auch alle diejenigen Folgerungen zu streichen haben, die unter ihrer Benutzung gezogen worden sind. Im einzelnen:

a) Die ursprüngliche Annahme, daß der Ramsauereffekt eine Ausnahmeerscheinung der Edelgase sei, muß als widerlegt betrachtet werden. Höchstwahrscheinlich ist dieser Effekt eine Allgemeinerscheinung, die bei allen Gasen in mehr oder minder starkem Maße auftritt.[1]) Nachgewiesen ist die Erscheinung für:

He, Ne, Ar, Kr, X, H_2, N_2, O_2, CH_4, CO, CO_2, N_2O, NO.

b) Die Betrachtungen Hrn. Ramsauers[2]) über „offene" (H_2) und „geschlossene" (Ne, Ar) Moleküle usw. haben somit ihre experimentelle Grundlage verloren.

c) Die Schlüsse[3]) über das Verhältnis des Wirkungs- zum Absorptionsquerschnitt, die aus dem quantitativen Vergleich der Argonkurven von Hrn. Ramsauer und Hrn. Mayer gezogen worden sind, können nicht mehr als stichhaltig angesprochen werden. — Das von mir selbst zu dieser Frage beigebrachte Material reicht zur Lösung nicht aus.

IV. (11.) Der Wirkungsquerschnitt einer Verbindung setzt sich nicht additiv aus denen der Komponenten zusammen

Seit Hrn. Lenards grundlegenden Untersuchungen[4]) der Absorption schneller Kathodenstrahlen weiß man, daß für Elektronen von großer Geschwindigkeit die Absorption in weitgehender Annäherung der Dichte des Stoffes proportional ist.

Aus diesem Gesetz, das unter der Bezeichnung *Massenproportionalitätsgesetz*[5]) bekannt ist, lassen sich für die Gase die zwei logisch verschiedenartigen, wichtigen Folgerungen ziehen:

---

1) Ich sehe ab von den ungeklärten Erscheinungen an den experimentell besonders schwer zugänglichen Dämpfen von Zn, Cd, Hg (vgl. auch S. 1107).

2) Vgl. C. Ramsauer, Jahrbuch f. Rad. 19. S. 353. 1923.

3) Vgl. C. Ramsauer, Jahrbuch f. Rad. 19. S. 353. 1923; Handbuch der Experimentalphysik (Wien-Harms) Bd. 14. S. 191. 1927.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 51. S. 227. 1894 und Ann. d. Phys. 56. S. 255. 1895.

5) Über Einzelheiten vergleiche man die zusammenfassenden Darstellungen. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. P. Lenard, Handbuch der Experimentalphysik Bd. 14. 1927.

1. Bei allen elementaren Gasen sind die absorbierenden Querschnitte dem Molekulargewicht proportional.

2. Bei den gasförmigen chemischen *Verbindungen* sind die absorbierenden Querschnitte nicht von der Art der Bindung abhängig, sondern setzen sich rein additiv aus denen der Elemente zusammen.

Während das erste Teilgesetz schon bei hohen Geschwindigkeiten gewisse Abweichungen[1]) zeigt, unter denen der Wasserstoff besonders stark hervortritt, ist das zweite Teilgesetz selbst bei mittleren Geschwindigkeiten fast[2]) quantitativ erfüllt. Das bewies die sehr ausführliche Untersuchung Hrn. Silbermanns[3]), welcher 24 mehr oder minder komplizierte Kohlenstoffverbindungen in dieser Richtung untersuchte.

Beide Gesetzmäßigkeiten wurden im Gebiete *schneller* Kathodenstrahlen gefunden. Es fragt sich, ob sie auch bei Übergang zu langsameren Strahlen gültig bleiben.

Für die erste Gesetzmäßigkeit weiß man, daß es nicht der Fall ist.[4]) Während die Querschnittskurven der einfachsten Gase bei hohen Geschwindigkeiten massenproportional verlaufen, halten sie bei Übergang zu kleineren Geschwindigkeiten nicht einmal mehr die rohe Reihenfolge der Molekulargewichte ein, indem sie sich überschneiden.

Für die zweite Gesetzmäßigkeit konnte die Entscheidung aus Materialmangel bisher nicht erbracht werden. Immerhin wäre die Erfüllung dieser „Summenregel" trotz der Nichterfüllung des „Proportionalitätsgesetzes" denkbar. Danach hätte sich die Kurve einer chemischen Verbindung durch entsprechende Addition der Kurven der Komponenten zu ergeben.[5])

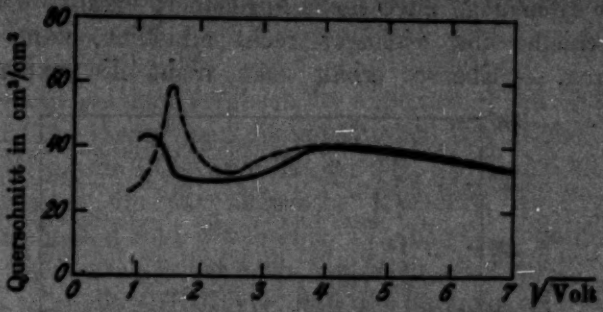
Das durch vorliegende Untersuchung gewonnene Versuchsmaterial erlaubt die Prüfung der Summenregel in verschiedener Weise. Da jedoch das Ergebnis negativ ist, sollen nur einige besonders durchsichtige Fälle besprochen werden.

Für die Prüfung sind die Stickstoff–Sauerstoffverbindungen an sich die günstigsten, da bei ihnen die Kurven beider Komponenten vorliegen.

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 17. S. 381. 1905.
2) A. Becker, Ann. d. Phys. 67. S. 428. 1922.
3) J. Silbermann, Dissertation. Heidelberg 1912.
4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903.
5) Vgl. E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 36. 1927.

In Fig. 19 ist für NO die experimentelle und diejenige Kurve aufgetragen, welche bei Gültigkeit der Summenregel zu

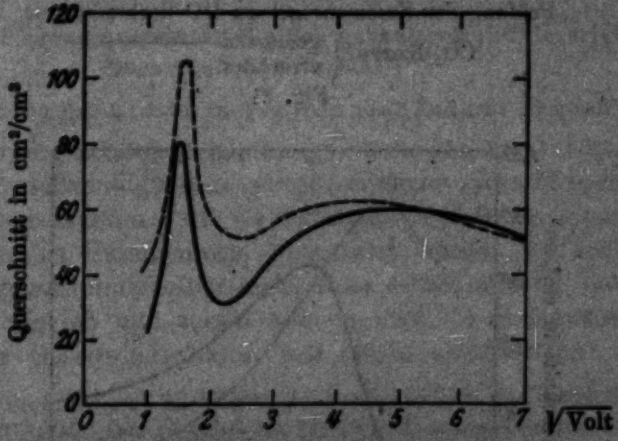


Prüfung der Summenregel an NO-Verbindungen

NO-Kurve { gemessen ——— errechnet - - - - -

Fig. 19

erwarten gewesen wäre. Sie wurde durch einfache Addition der halbierten N_2- und der halbierten O_2-Kurve erhalten. Es ist eine ähnliche Höhenlage der beiden Kurven vorhanden, doch kann von einer Intentität der Kurven nicht die Rede sein.



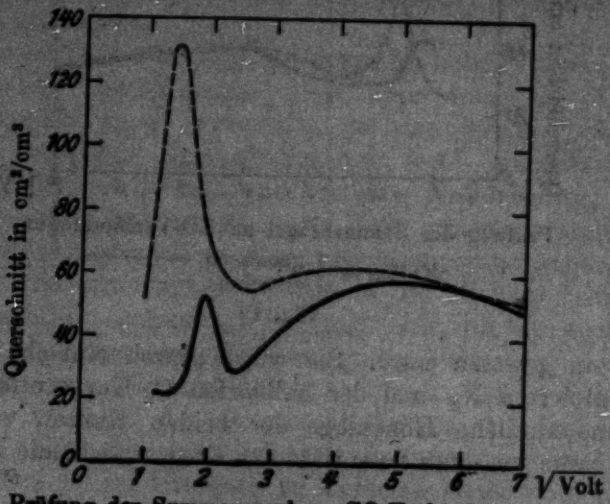
Prüfung der Summenregel an NO-Verbindungen

N_2O-Kurve { gemessen ——— errechnet - - - - -

Fig. 20

Entsprechend gibt Fig. 20 die gemessene und die aus den Grundkomponenten errechnete Kurve von N_2O. Hier ist zwar ein weitgehend ähnlicher Kurvencharakter unverkennbar,

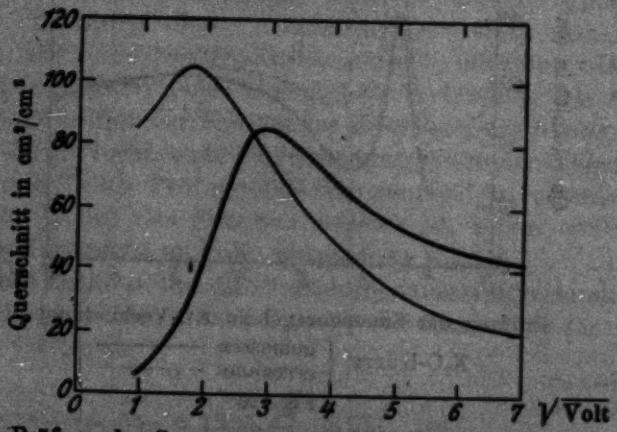
welcher bei einer Erfüllung der Summenregel zunächst vorhanden sein müßte, doch ist die von der Summenregel verlangte gleiche Höhenlage auch nicht angenähert erfüllt. Die Höhenunterschiede sind vielmehr recht erheblich, zum Teil fast 100 Proz. — Ebenso erhält man nicht die experimentelle



Prüfung der Summenregel an CO-Verbindungen

CO_2-Kurve { gemessen ——— / errechnet - - - - -

Fig. 21



Prüfung der Summenregel an CH-Verbindungen

CH_4-Kurve gemessen ———

H_4-Kurve errechnet ———

Fig. 22

N_2O-Kurve wenn man bei der Addition von der experimentellen NO- und der experimentellen N_2-Kurve ausgeht.

Eine ähnlich günstige Prüfungsmöglichkeit, die das Versagen der Summenregel noch überzeugender zeigt, ist durch den Vergleich der CO-, CO_2- und O_2-Kurve gegeben.

Schon allein aus dem Vergleich der experimentellen Kurven von CO und CO_2 erkennt man die vollständige Ungültigkeit der Summenregel, da die CO-Kurve die der CO_2 im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten um das Mehrfache übertrifft. In Fig. 21 sind die errechneten und gemessenen CO_2-Kurven zusammengezeichnet, die das Ergebnis noch deutlicher machen.

Ebenso zeigt die CH_4-Kurve, daß die Summenregel quantitativ vollständig versagt, da schon die verdoppelte H_2-Kurve die des CH_4 im Gebiet sehr kleiner Geschwindigkeit weitgehend an Höhe übertrifft.

Bedenkt man, daß die angedeuteten Ähnlichkeiten zwischen den errechneten und gemessenen Kurven mit der Summenregel unmittelbar nichts zu tun haben, so kommt man zu dem Ergebnis, daß nach dem vorliegenden Material die Summenregel im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten nicht mehr gültig ist.

V. Der Wirkungsquerschnitt ähnlich gebauter Moleküle zeigt einen ähnlichen Verlauf[1])[2])

12. Einordnung der Kurven in Gruppen nach äußerer Ähnlichkeit

Im vorhergehenden Kapitel zeigte sich, daß der bei hohen Elektronengeschwindigkeiten gültige einfache Zusammenhang zwischen den Kurven von Verbindungen und deren Komponenten, der als Summenregel bezeichnet wurde, bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten nicht mehr erfüllt ist. In diesem Kapitel werde ich nun zeigen können, daß die Summenregel bei kleinen Geschwindigkeiten von einem andersartigen Zu-

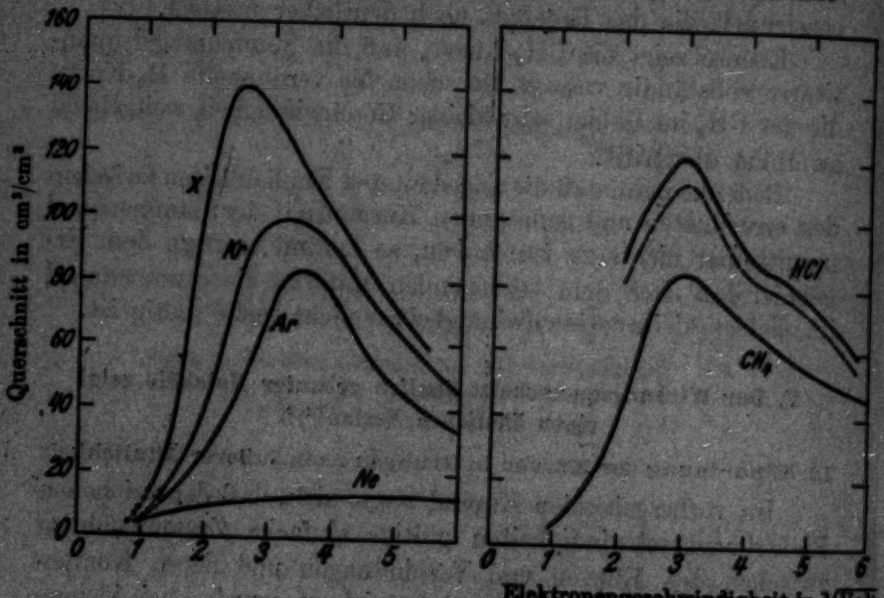
1) Hr. Prof. Kossel-Kiel hatte die Freundlichkeit, den ersten Entwurf dieses Kapitels einer eingehenden Durchsicht zu unterziehen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

2) Anm. bei der Korrektur: Während des Drucks dieser Arbeit ist ein interessanter Beitrag zu Fragen dieses Kapitels unter dem Titel: „Chemical Valency" erschienen (C. D. Niven, Phil. Mag. 3. S. 1314. 1927). Es handelt sich um Betrachtungen über die Quantenbahnen der Elektronen in den Molekülen, wobei die Ähnlichkeiten im Bau von N_2 und CO einerseits und von CO_2 und N_2O andererseits eingehend berücksichtigt werden.

zammenhange abgelöst wird. Dieser Zusammenhang ist insofern bedeutungsvoller, als es die Erfüllung der Summenregel gewesen wäre, da er nicht allein die Wirkung der Kerne, sondern auch die der Elektronen mit ihren Feldern betrifft und zwar so, daß er Beiträge zur Kenntnis vom Aufbau der Moleküle zu bringen verspricht.

Vergleichen wir zunächst die Kurven und ordnen sie in diesem Abschnitt nach dem Gesichtspunkt der Ähnlichkeit.

Ar-Gruppe. Die schweren Edelgase Ar, Kr, X zeigen, wie es das linke Teilbild der Fig. 23 erkennen läßt, sehr charakte-



Kurven der Ar-Gruppe

Fig. 23

ristische Kurven, deren Formen durch die Bezeichnung „Ar-Typ" in der „Ar-Gruppe" zusammengefaßt werden mögen. Das leichtere Ne hat ein weit flacheres Maximum, doch scheint es nach neueren Messungen[1]) an der unteren Untersuchungs-

1) Es handelt sich hier um eine Untersuchung, die zurzeit im Danziger Institut ausgeführt wird. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, die schon vor Jahren von Hrn. Ramsauer festgelegten Kurven von He, Ne und Ar durch Anwendung der jetzt verfeinerten Methode und verschiedener Gasproben auf dieselbe Genauigkeit zu bringen, wie sie meine neuen Kurven haben. Diese Arbeit ist noch nicht abgeschlossen, erlaubt aber für Ne und He schon die obigen Angaben.

grenze sich dem Verlauf der schwereren Edelgase anzuschließen. Damit wäre aber eine Zugehörigkeit zu der Ar-Gruppe auch ohne ein so stark ausgeprägtes Maximum sehr wahrscheinlich.[1]) Das noch leichtere He dagegen fällt aus der Gruppe heraus, da seine Kurve deutlich die Kurven der schweren Edelgase überkreuzt.[2])

Zur Ar-Gruppe gehört — wenn man den kleinen Unterschieden keine Bedeutung beimißt — auch die Verbindung HCl[3]), die ebenfalls ein stark ausgeprägtes breites Maximum zeigt, wenn auch die Fehlergrenzen bei der großen Schwierigkeit der Untersuchung weiter liegen als bei den übrigen untersuchten Gasen. Ferner ist in diese Gruppe die Kurve des CH_4 einzuordnen, die den Ar-Typ besonders deutlich zeigt. Die Kurven dieser beiden Verbindungen sind im rechten Teilbild von Fig. 23 zusammen aufgezeichnet.

N_2-Gruppe. Schon Hr. Brode hat gelegentlich der Diskussion seiner Ergebnisse auf die große Ähnlichkeit der Kurven von N_2 und CO hingewiesen, obwohl seine Messungen nur einen kleinen Teil des Anfangsverlaufs ergeben hatten. Diese Kurvenähnlichkeit tritt jetzt, nachdem ich bei beiden Gasen das steile Anfangsmaximum gefunden habe, noch wesentlich überzeugender hervor. In Fig. 24 sind meine beiden Kurven zusammengezeichnet, die zum Teil sogar in der Höhenlage übereinstimmend verlaufen.

CO_2-Gruppe. Die komplizierten Verbindungen CO_2 und N_2O haben ebenfalls untereinander ähnliche[4]), besondersartig ge-

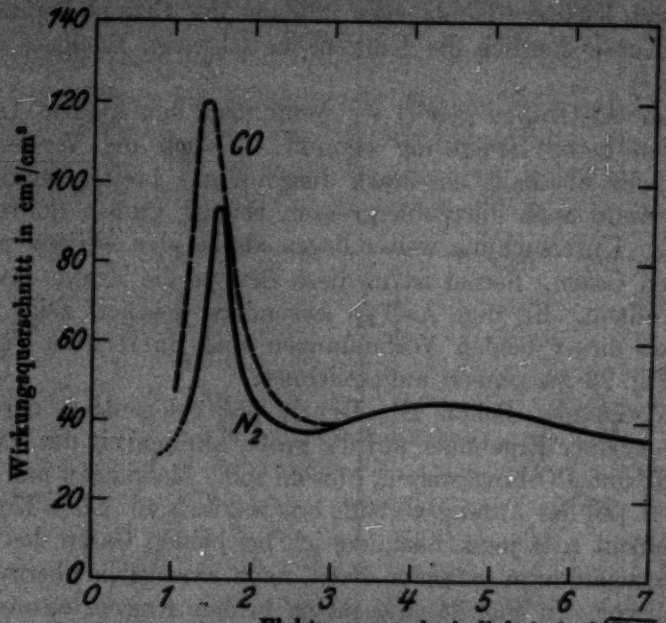
1) Unterhalb des Gebiets, das der hier verwandten Methode zugänglich ist (unter 1 Volt), findet Hr. Rusch (Phys. ZS. 26. S. 748. 1925) Unterschiede im Verhalten von Ne gegenüber Ar und Kr angedeutet. Die endgültige Veröffentlichung dieser Arbeit liegt indessen noch nicht vor. Sollte hier tatsächlich ein prinzipieller Unterschied im Verhalten bestehen — also auch ein Wiederanstieg der Ne-Kurve etwa bei ganz kleinen Geschwindigkeiten nicht stattfinden —, so wäre die Zuordnung des Ne zur Ar-Gruppe natürlich nicht angängig.

2) Vgl. S. 1104, Anm 1.

3) E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 25. 1927.

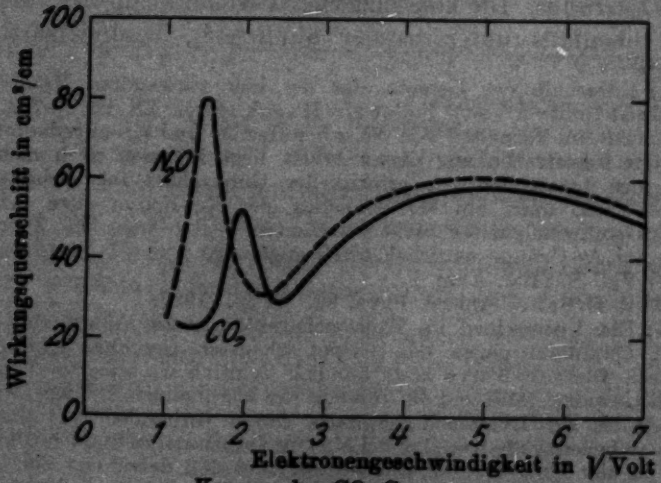
4) Ein Unterschied im Kurvencharakter ist im Abfall vom ersten spitzen Maximum gegen das Gebiet kleinster Geschwindigkeiten angedeutet. Die CO_2-Kurve zeigt nämlich deutlich ein scharfes Umbiegen des absteigenden Astes und die Tendenz des abermaligen Anstiegs, während bei N_2O bis zur Untersuchungsgrenze Abfall vorhanden ist. Man wird jedoch zu bedenken haben, daß bei N_2O im Gegensatz zu CO_2 das Maximum scharf an der Untersuchungsgrenze liegt und daß daher erst eine Untersuchung des Gebietes kleinster Geschwindigkeiten die Frage klären kann, ob nicht auch bei N_2O ein ähnlicher Wiederanstieg eintritt.

staltete Kurven, wie es Fig. 25 erkennen läßt. Hier sind ebenso wie beim N_2-Typ zwei Maxima bei fast denselben Geschwindigkeiten vorhanden. Die Art und Höhe der Maxima und nament-



Kurven der N_2-Gruppe

Fig. 24



Kurven der CO_2-Gruppe

Fig. 25

lich das zwischen ihnen liegende, tief einschneidende Minimum ist so charakteristisch, daß ein besonderer Typ für diese Gase angesetzt werden muß, wenn man auch bei oberflächlicher Betrachtung zunächst an den N_2-Typ denken könnte.

Sonstige Kurven. Eine Gruppe für sich mit hyperbelartigem Verlauf ohne Maximum scheinen die Dämpfe von Zn, Cd, Hg, die von Hrn. Brode[1]) untersucht sind, zu bilden. Doch möchte ich dieses Ergebnis hier nur erwähnen, da mir nach den abweichenden Resultaten von Hrn. Beuthe[2]) an Hg und von Hrn. Minkowski[3]) an Hg und Cd diese Frage nicht genügend geklärt zu sein scheint.[4])

Ebenso scheinen auch H_2 und He nach den vorliegenden Kurven eine Gruppe für sich zu bilden. Ihre Kurven zeigen ebenfalls ein hyperbelartiges Ansteigen von hohen Geschwindigkeiten her, an das sich dann aber ein flaches Maximum unter $2\sqrt{\text{Volt}}$ anschließt. Jedoch haben sich bei den schon erwähnten[5]), unveröffentlichten Messungen gewisse Feinheiten[6]) der He-Kurve gezeigt, bei deren Bestätigung die Zusammenfassung dieser Gase in eine Gruppe nicht mehr zulässig wäre. Zur Klärung dieser Frage muß jedoch der Abschluß der Messungen abgewartet werden.

Die übrigen untersuchten Gase: O_2 und NO haben von den sonstigen Gasen und auch untereinander abweichende Kurven, so daß sie jedes gleichsam einen Typ für sich bilden.

Zusammenfassend kommt man zu folgender Schlußfolgerung:

Die Querschnittskurven der Gase lassen sich nach ihren charakteristischen Ähnlichkeiten und Unterschieden eindeutig in Gruppen von bestimmtem Typ einordnen.

---

1) R. B. Brode, Proc. Royal Soc. London (A) 109. S. 397. 1925.

2) H. Beuthe, Dissertation. Greifswald 1926.

3) R. Minkowski, ZS. f. Phys. 18. S. 258. 1923.

4) Vgl. auch Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) Bd. 23. S. 649. 1927.

5) Vgl. S. 1104, Anm. 1.

6) Anm. bei der Korrektur. Die vermeintlichen „Feinheiten" haben sich als Wirkung von Gasverunreinigungen herausgestellt. Ein Zusammenschluß von H_2 und He zu einer Gruppe ist danach jetzt möglich.

18. Kenntnisse von den Eigenschaften der Moleküle ähnlicher Querschnittkurven[1])

Bei den schweren Edelgasen, die zu der Ar-Gruppe gehören, ist eine gewisse Ähnlichkeit in ihrem Verhalten allgemein bekannt.

Dagegen dürften die Ähnlichkeiten in den Eigenschaften der Gase, welche in den beiden anderen aufgestellten Gruppen vereint sind, weniger geläufig sein. Gerade diese beiden Gruppen, die durch N_2- und CO_2-Gruppe charakterisiert wurden, sind aber von ganz besonderem Interesse, denn bei ihnen stimmen die Kurven nicht nur im allgemeinen Verlauf, sondern teilweise sogar quantitativ überein. Es seien daher im folgenden einige Kenntnisse über das physikalische Verhalten dieser Gase zusammengestellt.

N_2-Gruppe. Tab. 1 enthält die Daten einer Reihe ver-

Tabelle 1

	N_2	CO
Molekulargewicht	28,0	28,0
Spez. Wärme c_p bei 20° C	0,250	0,250
Krit. spez. Gewicht in g/cm³	0,311	0,311
Krit. Druck in Atm.	33,5	34,6
Krit. Temperatur abs.	127	134
Siedepunkt abs.	78	83
Schmelzpunkt abs.	63	66
Wärmeleitfähigkeit bei 0° C	$56 \cdot 10^{-6}$	$53 \cdot 10^{-6}$
Innere Reibung bei 0° C	$167 \cdot 10^{-6}$	$165 \cdot 10^{-6}$
Radiometerkurve	vollständig gleichlaufend[2])	
Dielektrizitätskonstante	1,000 581	1,000 665
Brechungsexponent für 0,589 μ	1,000 296	1,000 335
Dissoziationsarbeiten in Volt: neutral	11,9	11,2
Dissoziationsarbeiten in Volt: einfach ionisiert	9,1	9,8
Löslichkeit für alle Lösungsmitel	$L_{CO}/L_{N_2} = 1{,}44 \pm 4\%$	

1) Über das ganze Gebiet der Atomchemie vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von H. G. Grimm im Handbuch d. Physik Bd. 24, S. 466. 1927; oder die besonders übersichtliche und kurze Darstellung desselben Verfassers im Chemikerkalender 3. S. 1. 1927.

2) Nach bisher unveröffentlichten Messungen aus dem Danziger Institut.

schiedenartiger physikalischer Eigenschaften für N_2 und CO, deren Zusammenstellung weitgehende Ähnlichkeit erkennen läßt.

Auf diese praktische Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften ist zuerst von Hrn. Weigert[1]) ausdrücklich hingewiesen worden. Später hat dann Hr. Langmuir[2]) die Daten der Gase in etwas erweitertem Umfang zusammengestellt. Die hier angegebene Tabelle ist abermals vervollständigt.[3])

Die Werte der Dissoziationsarbeit sind neuerdings von den Herren Birge und Sponer[4]) aus spektroskopischen Daten errechnet worden. Sie konnten weiterhin zeigen, daß N_2 und CO ein gleichgebautes Spektrum haben, welche Feststellung hier besonders wertvoll ist.[5])

CO_2-Gruppe. Ganz ähnlich verhält es sich bei den beiden Gasen CO_2 und N_2O. Auch hier ist weitgehend ähnliches physikalisches Verhalten[6]) bekannt, wie es Tab. 2 verdeutlicht.

---

1) F. Weigert, Kohlenstoff und seine Verbindungen. Beitrag zu Abbegs Handbuch d. anorg. Chemie III. 2. S. 30. 1909; vgl. im besonderen S. 138.

2) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. S. 866. 1919; Proc. Nat. Acad. Washington 5. S. 252. 1919.

3) Zur Vervollständigung der Tabb. 1 und 2 wurden unter anderem benutzt:

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 1923.

Handbuch d. Physik (Geiger-Scheel). Aufsatz von Grimm, Bd. 24. S. 516.

4) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. 28. S. 259. 1926.

5) Es bleibe jedoch nicht unerwähnt, daß auch eine Reihe von Unterschieden vorhanden ist, deren Ursache in dem Dipolcharakter des CO (vgl. H.-J. v. Braunmühl, Phys. ZS. 28. S. 141. 1927) gesucht werden muß. Dieser wiederum ist letzten Endes auf die verschieden große Ladung der Kerne zurückzuführen. So schreibt Hr. Hückel (ZS. f. Elektrochemie 27. S. 305. 1921): „Unterschiede zeigen sich doch wegen der unvollkommenen Symmetrie des CO, die einen freilich nur eben angedeuteten Dipolcharakter bedingt, der Additionsreaktionen ermöglicht." — Einen besonders interessanten Unterschied, den er ebenfalls als eine Folge des Dipolcharakters ansieht, erhielt neuerdings Hr. Harries (ZS. f. Phys. 42. S. 26. 1927).

6) Wie bei der zuvor besprochenen Gruppe bestehen auch hier merkliche Unterschiede im Verhalten, deren Ursache letzten Endes wieder in den Unterschieden der Kernladungen, oder anders ausgedrückt, in den verschieden großen Dipolmomenten zu suchen ist. Für die Größe der Momente erhält Hr. v. Braunmühl (a. a. O.) bei CO_2 bzw. N_2O die Werte: $0{,}145 \cdot 10^{-18}$ bzw. $0{,}249 \cdot 10^{-18}$, wozu er bemerkt, daß N_2O in seinem Werte für das Dipolmoment dem CO_2 am nächsten kommt. — Bemerkt sei noch, daß nach anderen Autoren der Wert für CO_2 wesentlich geringer — viel-

Man vergleiche besonders auch die beiden Tabellen unter sich, die die Größe der Unterschiede zwischen den beiden Gruppen sehr deutlich hervortreten lassen.

Tabelle 2

	CO_2	N_2O
Molekulargewicht	44,0	44,0
Spez. Wärme c_p in cal/Mol[1])	7,08 ± 0,30	7,02 ± 0,40
Krit. spez. Gewicht in g/cm³	0,46	0,45
Krit. Druck in Atm.	78	77
Krit. Temperatur abs.	304	309
Siedepunkt abs.	195	185
Schmelzpunkt abs.	217	171
Wärmeleitfähigkeit bei 0° C	$32 \cdot 10^{-6}$	$35 \cdot 10^{-6}$
Innere Reibung bei 0° C	$140 \cdot 10^{-6}$	$138 \cdot 10^{-6}$
Ionenbeweglichkeit[2]) cm/sec : Volt/cm	0,81	0,82
Radiometerkurve	vollständig gleichlaufend[3])	
Dielektrizitätskonstante	1,000 905	1,000 995
Brechungsexponent für 0,589 μ	1,000 449	1,000 516
Magnet. Suszeptibilität bei 40 Atm. 16°	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$

Als Ergebnis der Zusammenstellung erhalten wir den Satz, der in besonders weitgehendem Maße bei den beiden letzten Gruppen erfüllt ist:

Die Ähnlichkeit der Querschnittskurven von Gasen geht einer großen Reihe sonstiger Ähnlichkeiten im physikalischen Verhalten parallel.

14. Allgemeines über den Aufbau der Moleküle ähnlicher Querschnittskurven

Für das Verständnis des periodischen Systems und gewisser Gruppen von Verbindungen sind Hrn. Kossels[4]) und

leicht sogar Null — ist. So findet Hr. Zahn (Phys. Rev. 27. S. 455. 1926) einen Dipolwert von der Größe der Fehlergrenzen seiner Untersuchung. Ferner teilte mir Hr. Wolf-Königsberg freundlich mit, daß eine Extrapolation der Dispersion auf unendlich lange Wellen für CO_2 den Dipolwert Null ergibt

1) A. Eucken u. E. Donath, ZS. f. phys. Chem. 124. S. 181. 1926.

2) L. B. Loeb, Phil. Mag. (6) 49. S. 517. 1925.

3) Nach bisher unveröffentlichten Messungen aus dem Danziger Institut.

4) W. Kossel, Ann. d. Phys. 49. S. 229. 1916.

Hrn. Lewis[1]) Anschauungen von besonderer Wichtigkeit, nach denen der *Achtergruppe* von Elektronen grundlegende Bedeutung zukommt.[2])

So würde z. B. bei der Bildung von NaCl das Chloratom mit seinen *sieben* Außenelektronen das *eine* Außenelektron des Na aufnehmen und damit würden beide abgeschlossene Achtergruppen oder — wie man auch sagen kann — Edelgaskonfiguration erreichen. Eine derartige Auffassung der Verbindung ist zunächst nur dann möglich, wenn es geladene Teilchen (Ionen) sind, die sich in der Verbindung gegenüberstehen. Eine Erklärung für das Zusammenhalten gleichartiger Atome, wie z. B. der beiden Sauerstoffatome im O_2-Molekül, ist auf diese Weise so einfach nicht möglich. Ganz allgemein denkt man sich hier den Zusammenhalt dadurch bewirkt, daß die bindenden Elektronen in irgendeiner Weise beiden Kernen bzw. den Kernen mit ihren abgeschlossenen Elektronenschalen gemeinsam sind.[3]) Zwischen diesen durch die beiden Beispiele erläuterten Extremen, für welche die Abeggschen[4]) Bezeichnungen hetero- und homöopolar oder kurz polar und nicht polar gebräuchlich sind[5]), liegen die komplizierter gebauten chemischen Verbindungen.[6])

---

1) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 38. S. 762. 1916.

2) Bezüglich der Kosselschen und Lewisschen Anschauungen vgl. man auch die beiden Monographien:

W. Kossel, Valenzkräfte und Röntgenspektren. Springer, 1921.

G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, New York 1923. Besonders das letztere Buch, das gerade in deutscher Übersetzung unter Anpassung an den heutigen Stand erschienen ist (Vieweg u. Sohn 1927) enthält sehr viel, was in unserem Zusammenhange interessiert, hier aber nur gestreift werden kann.

Die weitere Ausgestaltung der Lewisschen Theorie durch Hrn. Langmuir (vgl. später) ist in folgendem Buch zusammenfassend dargestellt:

J. A. Cranston, The Structure of Matter, London 1924.

3) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik III, Leipzig 1915.

4) R. Abegg, ZS. f. anorg. Chemie 50. S. 309. 1906.

5) Hier ist abermals auf die Arbeiten Hrn. Lewis (vgl. S. 1110 Anm. 4 u. obige Anm. 1) zu verweisen. Es gelang ihm durch seine „Paar"-Theorie der chemischen Bindung, nach der er dem paarweisen Auftreten von Elektronen die grundlegendste Bedeutung zuspricht und welche die „Oktett"-Theorie als Spezialfall enthält, eine in gewisser Beziehung einheitliche Darstellung der chemischen Verbindungen zu geben.

6) Über eine genaue physikalische Definition dieser Begriffe vgl. Fajans, Naturwissenschaften 11. S. 165. 1923.

Betrachtet man unter dem Gesichtspunkte dieser Unterscheidung in der Bindungsart[1]) die Gase, welche in vorliegender Arbeit untersucht sind und im vorhergehenden Abschnitt zu Gruppen zusammengefaßt wurden, so ist das Vorherrschen der homöopolaren Bindung festzustellen. Außer der entschieden homöopolaren N_2- und CO_2-Gruppe ist noch die Ar-Gruppe vorhanden, in der außer den einatomigen Edelgasen die Gase HCl und CH_4 stehen. Doch auch für diese Gase ist, obwohl hier jeweils acht Elektronen bei der Molekülbildung zusammentreten, nach neueren Ansichten der heteropolare Aufbau nicht mehr anzunehmen. Entschieden polare Stoffe sind somit unter dem untersuchten Material gar nicht vorhanden.

Besonders interessant ist eine andere Feststellung, die sich auf die Elektronenzahl bezieht. Man muß da zunächst, um Edelgas- und Nichtedelgasgruppen unter gemeinsamem Gesichtspunkte betrachten zu können, den Begriff der „Außen"-Elektronen, der bei den Edelgasen ohne weiteres klar ist, etwas allgemeiner fassen. Bei Verbindungen möge unter „Außen"-Elektronen die Summe derjenigen Elektronen verstanden werden, die bei den Komponenten vor Eingehen der Verbindung außerhalb der abgeschlossenen Schalen standen.[2]) Dabei bleibe es vollständig undiskutiert, wie diese Elektronen sich im Molekül in Wirklichkeit anordnen, speziell, ob sie sich zu einer Außenschale[3]) zusammenschließen.

Bezüglich der Edelgase und der Verbindungen HCl und CH_4, also aller Gase der Ar-Gruppe, wurde schon die gleiche Anzahl von acht „Außen"-Elektronen erwähnt. Aber auch bei den zwei anderen Gruppen ist Gleichzahligkeit der „Außen"-Elektronen vorhanden. So treten bei der Molekülbildung der Gase der N_2-Gruppe jeweils 10, bei denen der CO_2-Gruppe jeweils 16 „Außen"-Elektronen zusammen.

---

1) Über eine weitere Unterteilung der Bindungsarten vgl. Knorr, ZS. f. anorg. Chemie 129. S. 109. 1923. Hr. Knorr unterscheidet folgende Typen: Atom-, Ionen-, Molekül- und metallische Bindung.

2) Dieser Begriff der „Außen"-Elektronen entspricht dem der „Valenz"-Elektronen bei Hrn. Lewis. Unter „Valenz"-Elektronen bei einem Molekül versteht Hr. Lewis die Zahl, die man erhält, „beim Zusammenzählen der Elektronen, die sich in den Valenzschalen der Atome verschiedener Moleküle befinden."

3) Bezüglich bevorzugter Stellung einzelner Elektronen vgl. S. 1114, Anm. 2.

Darüber hinausgehend ist bei den letzten Gruppen sogar Gleichzahligkeit der Elektronen überhaupt innerhalb einer Gruppe vorhanden.[1]) Bei den Gasen NN und OC hat dies seinen einfachen Grund darin, daß die drei Elemente C, N und O im periodischen System unmittelbar aufeinanderfolgen. Ähnlich ist es mit den Gasen der CO_2-N_2O-Gruppe, die man sich formal aus denen der CO-N_2-Gruppe durch Angliederung eines O-Atoms entstanden denken kann:

$$COO = CO + O, \qquad NNO = NN + O.$$

Das bedingt natürlich, daß auch für diese Gruppe bezüglich der Elektronenzahlen genau das gleiche gilt wie bei den Gasen der N_2-Gruppe. Infolge dieser Eigentümlichkeiten nehmen die beiden Gruppen von Gasen eine besondere Stellung in der Chemie ein. Die enge Verwandtschaft der Gase innerhalb einer Gruppe, die natürlich durch eine Ähnlichkeit im Bau bedingt ist, findet ihren Ausdruck in der durch die vorhergehenden Tabellen erläuterten Ähnlichkeit der Eigenschaften, denen sich jetzt noch die Ähnlichkeit der Querschnittskurven anschließt.

Auf die allgemeine Bedeutung der gleichen Zahl äußerer Elektronen für die Ähnlichkeit der Eigenschaften ist mehrfach hingewiesen worden.[2]) Zuerst hat wohl Hr. Kossel[3]) dies Prinzip klar erkannt. Später hat dann Hr. Langmuir[4]) im Anschluß an die Lewisschen Vorstellungen unter anderem die

---

1) Auf die Gleichzahligkeit der Elektronen von N_2 und CO hat in Zusammenhang mit der Ähnlichkeit der von ihm gefundenen Teile der N_2- und CO-Kurve bereits Hr. Brode hingewiesen.

2) Für derartige „isoelektronische" Systeme sind verschiedene Bezeichnungen benutzt worden. Während Hr. Langmuir sie „isoster" nennt, bezeichnet sie Hr. Kossel als „isonom", um darauf hinzudeuten, daß die gleich vielen Elektronen auch dieselben Quantenzahlen besitzen, also Bahnen nicht gleicher Dimension, aber gleichen Gesetzes befolgen. Hierauf kommt es aber für seinen spektroskopischen Verschiebungssatz besonders an. Vgl. Kossel u. Sommerfeld, Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. 21. S. 240. 1919.

3) W. Kossel, Ann. d. Phys. 49. S. 262. 1916, Anm. 1.

4) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. S. 868. 1919. Vgl. auch die Langmuirsche Tabelle „isosterer" Stoffe, von denen die N_2- und CO_2-Gruppe allein zwei neutrale Gase enthält, während alle sonstigen Gruppen außer den ionisierten Molekülen nur höchstens ein neutrales Gas enthalten:

N_2, CO, CN^- . . .
CO_2, N_2O, N_3^-, CNO^- . . .

Gase der N_2- und CO_2-Gruppe zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht.

Auf diese Einzelheiten möchte ich hier indessen nicht näher eingehen, es bleibe aber als wichtig die Feststellung festgehalten, daß die in einer Gruppe zusammengeschlossenen Gase gleiche Anzahl von „Außen"-Elektronen haben.[1])

15. Spezielle Vorstellungen vom Bau der Moleküle ähnlicher Querschnittskurven

In den vorhergehenden beiden Abschnitten wurden Ähnlichkeiten im physikalischen Verhalten der Gase einer Gruppe festgestellt und Betrachtungen allgemeiner Natur, die sich auf die Elektronenzahl usw. bezogen, durchgeführt. Hier möge nun ein Überblick[2]) über die Vorstellungen vom Bau der interessierenden Moleküle gegeben werden.

Ar-Gruppe. Die Edelgase sind infolge ihrer Einatomigkeit die einzigen Gase, bei denen genauere Vorstellungen über ihren Aufbau entwickelt werden konnten und über deren Bau jetzt auch einige Klarheit besteht. Während sie im Innern eine oder mehrere Elektronenschalen besitzen, deren bekannte Besetzung sich nach der Stellung im periodischen System richtet, sind sie sämtlich nach außen hin gleichartig, nämlich durch die Kosselsche Achterschale abgeschlossen. Weiterhin sind die Bahnmöglichkeiten der Elektronen in den Schalen aus dem spektroskopischen Material bekannt.[3])

Die Kenntnisse von dem Molekülbau der beiden außerdem in der Ar-Gruppe stehenden Gase HCl und CH_4 sind wesentlich geringer. Der Grund dafür ist der, daß wir es hier nicht mehr

---

1) Es handelt sich hier zunächst nur um eine Feststellung. Es mag dahingestellt bleiben, ob diese Zahlenbeziehung allein die Erklärung für die Kurvenähnlichkeiten — wie es in meiner vorläufigen Mitteilung vielleicht etwas zu einseitig zum Ausdruck gekommen ist — gibt.

2) Es sei besonders betont, daß ich hier nicht etwa eine vollständige und genaue Darstellung der Modellvorstellungen geben will. So sind z. B. neuere Betrachtungen, die an Spektraluntersuchungen (R. J. Mulliken, Phys. Rev. 26. S. 561. 1925; R. Mecke, Naturwiss. 13. S. 755. 1925 usw.) anschließend sich mit dem Bau der Elektronenschale bzw. mit der Vorzugsstellung einzelner Elektronen befassen, unberücksichtigt geblieben.

3) N. Bohr, Ann. d. Phys. 71. S. 228. 1923; dort auch Genaueres über den Bau.

mit einem einzelnen Kern, sondern mit einer Mehrzahl von Kernen zu tun haben. Während man sich bei der Auffassung von HCl als einer polaren Verbindung eine Auffüllung der Cl-Schale zu der Achterschale des Ar im Kosselschen Sinne vorstellen könnte, bleibt es ungeklärt, was mit dem H-Kern geschieht. Es scheint nach den Werten der Molrefraktion von Ar und HCl so zu sein, daß bei der Bildung von HCl der H-Kern in die Elektronenhülle eingedrungen und in ihr „steckengeblieben" ist.[1]) Nach außen hätte man es dann möglicherweise ebenfalls mit einer „Achterschale" zu tun.

Bei CH_4 mit seinen 4 H-Kernen liegen die Verhältnisse ebenfalls kompliziert. Die Art des Aufbaus ist nach den heutigen Anschauungen im Gegensatz zu älteren Anschauungen homöopolar. Wahrscheinlich ist der Bau in Wirklichkeit so, daß er beide Anschauungen in gleicher Weise erlaubt.[2]) Kürzlich sind einige ins einzelne gehende Modellvorstellungen geäußert worden.[3]) Nach Hrn. Knorr würde CH_4 nach außen ebenfalls eine symmetrische Achterschale haben, die der der Edelgase ähnlich sein könnte, worauf auch ähnliches physikalisch-chemisches Verhalten hindeutet.

Es sei hier jedoch auf Einzelheiten nicht näher eingegangen, da die Behandlung der Wasserstoffverbindungen als Ganzes erst nach Vorliegen von mehr Material vorgenommen werden soll. Ich erhoffe gerade von der Weiterführung der Untersuchungen in dieser Richtung einen Beitrag zu diesen Fragen.

N_2-Gruppe. Von den Gasen dieser Gruppe konnte die ganz besonders weitgehende Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften gezeigt werden. Ferner wurde auf die enge Ver-

---

1) H. G. Grimm, Handbuch d. Physik 24. S. 483. 1927; vgl. auch M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 23. S 388. 1924; i. b. S. 408.

2) Es erscheint überhaupt zweifelhaft (W. Hückel, ZS. f. Elektrochemie 27. S. 305. 1921), ob die Frage „polar oder nichtpolar" hier berechtigt ist. Die Wasserstoffverbindungen nehmen ja insofern eine Sonderstellung ein, als der Wasserstoff in den Verbindungen als positiver Kern ohne jede Elektronenhülle auftritt.

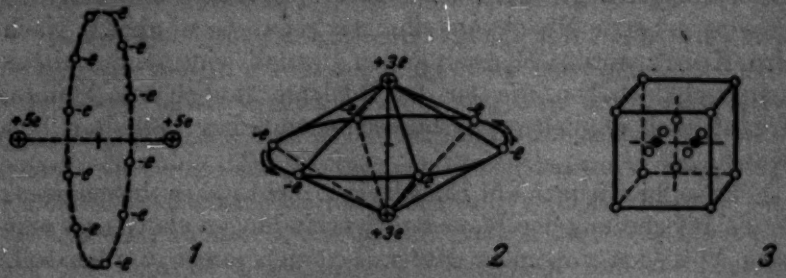
3) C. O. Knorr, ZS. f. anorg. Chemie 129. S. 109. 1923. Über weitere Literatur vgl. G. N. Lewis, Die Valenz usw. (vgl. S. 1111, Anm. 1). H. G. Grimm, Handbuch d. Physik 24. S. 511. 1927.

An neuesten Arbeiten wäre hervorzuheben: V. Guillemin jr., Ann. d. Phys. 81. S. 173. 1926 u. J. H. de Boer u. A. F. van Arkel, ZS. f. Physik 41. S. 27. 1927.

wandtschaft der beiden Gase infolge der Lage ihrer Komponenten im periodischen System hingewiesen, was außer praktischer Gleichheit des Molekulargewichts, Gleichheit der gesamten und der Zahl der „Außen"-Elektronen bedingte. Aus all diesem ist vermutet worden, daß die Moleküle von N_2 und CO gleichartig gebaut seien.

Die Bindung der beiden Atome im Molekül ist typisch homöopolar; die zehn „Außen"-Elektronen werden also im Molekül zum Teil oder insgesamt den beiden Kernen mit ihren zwei die K-Schalen bildenden Elektronen gemeinsam sein müssen.

Hr. Kossel[1]) hat mit seinem in Fig. 26, Teilbild 1 dargestellten Schema diesem Gedanken in einfachster Form dadurch Ausdruck gegeben, daß er die zehn Elektronen in einem Ring zwischen den Kernen anordnet. Fast ebenso allgemein hat



Modelle für N_2 (bzw. CO)
Fig. 26

Hr. Lewis[2]) dieser Bindungsform dadurch Rechnung getragen, daß er sich die Bindung durch mehrere und zwar drei Paare von Elektronen besorgt denkt. Er schreibt dementsprechend für die gleichelektronischen Verbindungen der N_2-Gruppe, indem er jedes Elektron durch einen Punkt andeutet:

$$:N:::N:, \quad :C:::O:, \quad [:C:::N:]^-, \quad [:C:::C:]^{--}.$$

Ein dem Kosselschen Schema entsprechendes Ringmodell quantitativ aufzustellen, hat Hr. Sommerfeld[3]) versucht. Nach diesem Modell, welches in Teilbild 2 derselben Figur dargestellt ist, sollen ähnlich wie beim Bohrschen H_2-Modell sechs Elektronen in dem Ringe gleichsinnig umlaufen. Die

1) W. Kossel, Ann. d. Phys. 49. S. 229. 1916; insbes. S. 359.
2) G. N. Lewis, Die Valenz usw. (Vgl. S. 1111, Anm. 1.) S. 139.
3) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63. S. 497. 1917.

restlichen vier Elektronen sind nach Dispersionsuntersuchungen eng mit den Kernen gekoppelt und daher im Innern in Kernnähe untergebracht. Auf Grund der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur kam Frl. Laski[1]) zu der Anschauung, daß alle zehn verfügbaren Elektronen in dem Äquatorkreis umlaufen. Heute sind die N_2-Modelle mit gleichsinnig umlaufenden Elektronen wegen einer Reihe von Schwierigkeiten wieder verlassen worden, ohne daß an ihre Stelle die Lösung gesetzt werden konnte.

Es ist demnach bisher nicht gelungen, von physikalischer Seite her ein quantitatives Modell von N_2 bzw. CO zu entwickeln, welches dem physikalischen Verhalten in allem gerecht wird. Man ist vielmehr auch heute noch auf das allgemeinere Kosselsche Schema angewiesen.

Von chemischer Seite her gelangte Hr. Langmuir[2]) durch Weiterentwicklung der Lewisschen Anschauungen zu Kubenmodellen, ähnlich denen des Hrn. Thomson.[3]) Speziell bei N_2 und CO mußte von Hrn. Langmuir ein gewisser Zwang angewandt werden, um den Kubus zu erhalten. Das wenig wahrscheinliche Modell ist in Teilbild 8 dargestellt worden. Hr. Landé[4]), der ebenfalls auf das Kubenmodell von anderer Seite her geführt wurde, konnte zeigen, daß man diesem Schema auch einen Wirklichkeitssinn zusprechen könnte. Er wies nach, daß ein solches Kubenmodell stabil ist, wenn man es derart zu einem dynamischen Modell umwandelt, daß man die acht in die Würfelecken angenommenen Elektronen um diese zirkulieren läßt. Doch auch dieses Modell dürfte heute wohl als überholt gelten.

Eine allgemeine Aussage über die „Form" der beiden interessierenden Moleküle erhält Hr. Gans[5]) aus ultramikroskopischen Untersuchungen. Bei Auffassung der Moleküle als Rotationsellipsoide findet er das Verhältnis der beiden Achsen praktisch gleich und zwar größer als 8 : 2.

---

1) G. Laski, Phys. ZS. 20. S. 269. 1919.

2) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. S. 866. 1919 u. Proc. Nat. Acad. Washington 5. S. 252. 1919.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 41. S. 510. 1921 usw. Vgl. auch: The electron in chemistry, London 1923.

4) A. Landé, ZS. f. Phys. 2. S. 380. 1920.

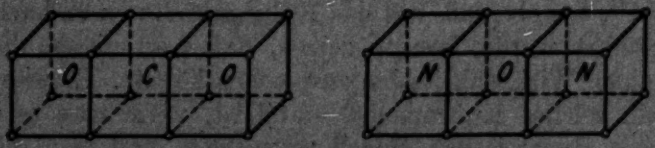
5) R. Gans, Ann. d. Phys. 65. S. 97. 1921.

CO_2-Gruppe. Entsprechendes gilt für die beiden Gase CO_2 und N_2O. Die Bindung dieser 3atomigen Gase ist ebenfalls homöopolar. Es ist hier, wo es sich um noch wesentlich komplizierte Moleküle handelt, ein quantitatives Modell gar nicht versucht worden.

Hr. Gans[1]) findet, daß beide Moleküle sehr langgestreckt sein müssen. Das Durchmesserverhältnis ist sicher größer als 2:1, für beide Gase indessen etwas verschiedener als bei der vorigen Gruppe.

Zu der Anschauung, daß „die CO_2-Molekel ein ebenes Dreieck bilden muß", kommen die Herren Schäfer und Philipps[2]) durch Untersuchung der Absorptionseigenschaften im Ultrarot. Diese Anschauung unterstreicht Hr. v. Braunmühl[3]) auf Grund seiner Messungen von Dipolgrößen. Dagegen spricht sich Hr. Eucken für die völlig gestreckte Gestalt aus.[4])

Hr. Langmuir[5]) gibt auf Grund der ähnlichen Eigenschaften beiden Gasen dasselbe Modell. Nach seiner Anschauung sind die sechzehn „Außen"-Elektronen um die drei Kerne, welche im Innern sitzen, in Oktetten angeordnet, wie es z. B. Fig. 27 veranschaulicht.



Gleiche Modelle für CO_2 und N_2O nach Langmuir
Fig. 27

Aus diesem Schema hat Hr. Knorr[6]) ein dynamisches Modell entwickelt. Während bei Hrn. Langmuir die in den gemeinsamen Würfelflächen zwischen O und C bzw. zwischen N und O sitzenden vier Elektronen starr angeordnet sind, sollen sie nach Hrn. Knorr beide Kerne, zwischen denen sie die Bindung bewirken, umlaufen.[7])

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 65. S. 97. 1921.
2) Cl. Schäfer u. B. Philipps, ZS. f. Phys. 36. S. 641. 1926.
3) H.-J. v. Braumühl, Phys. ZS. 28. S. 147. 1927.
4) A. Eucken, ZS. f. Phys. 37. S. 714. 1926; A. Eucken u. E. Donath, ZS. f. phys. Chem. 124. S. 181. 1926.
5) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. S. 866. 1919.
6) C. O. Knorr, ZS. f. anorg. Chemie 129. S. 109. 1923.
7) Vgl. auch L. Pauling u. B. Hendrikx Journ. Amer. Chem. Soc. 48. S. 641. 1926.

Zusammenfassend wird man gestehen müssen, daß die Kenntnisse über den Aufbau der hier interessierenden Moleküle — abgesehen vielleicht von den Edelgasen — sehr gering sind.

Wenn wir so auch noch keine ins einzelne gehende Kenntnis als Grundlage für die Verwertung des neuen Materials vorfanden, so geht doch so viel aus der Literatur (Lewis, Langmuir) hervor, daß für die besonders interessanten Gase N_2 und CO einerseits, CO_2 und N_2O andererseits gleicher Aufbau vermutet wird. Der Ähnlichkeit der Querschnittskurven entspricht also eine Ähnlichkeit im Bau der Moleküle.

VI. Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen

16. Allgemeine Folgerungen über das Wirkungsquerschnittsproblem

Es mögen hier mit allem Vorbehalt einige Folgerungen aus den Messungen gezogen werden. Diese Folgerungen werden zum Teil nur den Charakter von Vermutungen tragen, da das Versuchsmaterial noch nicht reichlich genug ist, um in allen Punkten definitive Schlüsse berechtigt erscheinen zu lassen.

Die experimentelle und gedankliche Grundlage dieses ganzen Gebietes hat Hr. Lenard[1]) geschaffen. Schon seine Messungen aus den Jahren 1895 und 1903 über die Abhängigkeit der Querschnittsgröße von der Geschwindigkeit ergaben das für die Kenntnis vom Aufbau der Materie außerordentlich wichtige Resultat, daß der Querschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen über 10^8mal so groß ist wie der, den das Molekül Elektronen von nahezu Lichtgeschwindigkeit als undurchdringlich entgegenstellt.

Als eine weitere für die Erkenntnis wichtige Erfahrung kommt folgende dazu. Während bei großen Geschwindigkeiten die einzelnen Stoffe proportional ihrer Masse wirken, im besonderen die Absorptionseigenschaften gasförmiger chemischer Verbindungen nach der Summenregel durch entsprechende Addition aus denen der Komponenten gefunden werden können, sind diese beiden Gesetzmäßigkeiten bei kleinen Geschwindigkeiten nicht mehr erfüllt. Diese beiden Tatsachen lassen schließen, daß die Querschnittsgröße bei hohen Geschwindigkeiten im wesentlichen durch die Kerneinwirkung, beim kleinen dagegen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903.

durch die Elektronenhülle bedingt ist. Es gelingt den langsamen Elektronen gar nicht mehr bis zum Kern vorzudringen, sie werden schon vorher im Elektronenfelde ausschlaggebend beeinflußt.[1])

Das neue experimentelle Material deutet darüber hinausgehend darauf hin, daß nicht die *ganze* Elektronenhülle des Kerns beeinflussend auf langsame Elektronen wirkt, sondern daß es in der Hauptsache die äußeren Schichten sind. Es wäre sonst schwer verständlich, wie Ar, Kr und X, die zwar äußerlich gleich sind — zum mindesten gleiche Anzahl äußerer Elektronen haben — im Innern aber verschieden besetzte Schalen enthalten, so ähnliche Kurven geben sollten. Diesem Komplex von Erfahrungen entspricht ein anderer, bei dem der letztere Schluß nicht aus der Intensitätsschwächung des Elektronenstrahls selbst, sondern aus seinen energetischen Wirkungen gezogen wird. Schnelle Elektronen vermögen bis zu den kernnächsten Elektronen vorzudringen und sie aus ihren Bahnen zu werfen (Röntgenstrahlung). Die Energie langsamer Strahlen reicht dagegen nur zur Störung der Bahnen der äußersten Elektronen aus (Ionsation, Lichtanregung).

Für die Richtigkeit der Anschauung von der ausschlaggebenden Bedeutung der äußeren Elektronen spricht weiterhin, daß die HCl-Kurve den Ar-Typ hat. Auch hier scheint wie bei den schweren Edelgasen die Achterschale das Wesentliche zu sein, während der wahrscheinlich eingelagerte H-Kern ohne ausschlaggebenden Einfluß bleibt. Dasselbe zeigt die Kurve von CH_4, allerdings in anderem Sinne. Nach den heutigen Vorstellungen ist ja das CH_4-Molekül nicht polar aufgebaut, trotzdem aber symmetrisch und von einer Achterschale von Elektronen abgeschlossen.[2]) Es wäre daher durchaus möglich, daß die Hydride der Elemente zwischen Ne und C weder Ähnlichkeit der Querschnittskurven noch einen bestimmten Gang zeigen. Ebenso ist es möglich, daß die von mir vorgenommene Eingruppierung von HCl in die Ar-Gruppe falsch ist, indem die

---

1) Über die starke Abnahme des Querschnitts bei kleinsten Geschwindigkeiten vgl. „Schlußbemerkungen".

2) Es ist in diesem Zusammenhange interessant, daß Hr. Langmuir Ähnlichkeiten im Verhalten von CH_4 und Ar, nicht etwa von CH_4 und Ne feststellt. J. Langmuir, Journ. Amer. Soc. 41. S. 1543. 1919.

vorhandene (übrigens nicht sehr ausgeprägte) Ähnlichkeit zufällig und die Abweichungen reell sind.[1])

Scheint so auch das Moleküläußere für die Einwirkung im wesentlichen maßgebend, so ist doch das Innere der Atome als nicht ganz einflußlos anzusehen. Auch das experimentelle Material deutet in mehrfacher Beziehung darauf hin. Zunächst ist bei allen unseren Gruppen von Gasen keine Identität der Kurven, sondern nur mehr oder minder weitgehende Ähnlichkeit vorhanden. Man vergleiche z. B. die Kurven der eng verwandten Edelgase Ar, Kr, X mit ihren abgeschlossenen Achterschalen, die doch noch merkliche Unterschiede aufweisen. Dasselbe gilt in weniger starkem Maße für die N_2-Gruppe, wieder mehr für die CO_2-Gruppe, wo die Anfangsmaxima relativ stark verschiedenartig gebaut und gelegen sind. Ferner zeigt Ne, obwohl es ebenso wie die schwereren Edelgase acht Elektronen in der Außenschale enthält, den Ar-Typ nur angedeutet, was wahrscheinlich mit der Besetzung der einzigen Innenschale durch nur zwei Elektronen zusammenhängt.

Nimmt man die Anschauung, daß für den Charakter der Querschnittskurven im wesentlichen die äußersten Elektronen mit ihrem Kraftfeld maßgebend sind, als richtig an, so hätte man es mit einer „peripheren" Eigenschaft zu tun. Danach wäre bei Molekülen mit ähnlichen peripheren Eigenschaften auch Ähnlichkeit der Querschnittskurven zu vermuten. Das ist aber in dieser Arbeit für einige Fälle festgestellt, da sich ungezwungen unter dem N_2-Typ und dem CO_2-Typ je zwei Gase ähnlicher Querschnittskurven und ähnlicher sonstiger physikalischer Eigenschaften zusammenfassen ließen. Diese Bestätigung ist aber nicht zwingend, da die Gase jedes der Typen nicht nur äußerlich, sondern auch im Innern sehr ähnlich gebaut sein dürften.

Die vorstehenden Folgerungen sind noch ganz allgemeiner Natur, sie enthalten speziell keine bestimmte Aussage über den

---

1) Erwähnt seien hier auch die Vermutungen, die man an die Ähnlichkeit der Kurven von H_2 und He anschließen würde. Bestätigt sich die Ähnlichkeit und ist sie mehr als rein zufällig, so würde das bedeuten, daß für das Feld, welches die vorbeifliegenden Sondenelektronen beeinflußt, im wesentlichen die beiden Elektronen des Moleküls maßgebend sind. Nach den neueren Modellvorstellungen von He und H_2 wäre das durchaus verständlich (vgl. H. G. Grimm, Handb. d. Phys. Bd. 24. S. 510/511).

Vorgang oder über die Natur der Kraftfelder. Über die Bedeutung der einzelnen Maxima, ihre Verschiebung bei ähnlichen Stoffen sowohl in Höhe und Lage wird daher nichts ausgesagt.[1]) Besonders aber bleibt es unerklärt, warum die Querschnittskurve, nachdem sie zunächst bei Annäherung von großen Geschwindigkeiten entsprechend den theoretischen Erwartungen angewachsen ist, nach Überschreitung größter Werte wieder und zwar in so starkem Maße abfällt.

17. Folgerungen zu den Molekülmodellen

Betrachtet man von dem im vorigen Abschnitte gewonnenen allgemeinen Standpunkte aus das Material im einzelnen, so findet man einige Anhaltspunkte zur Beantwortung gewisser Einzelfragen, die den Molekülbau usw. betreffen. Bei dem jetzigen Stande des Materials bzw. der Kenntnis dürfen diese Folgerungen indessen nur mit größter Vorsicht und unter allem Vorbehalt gezogen werden.

Wie ich in Abschnitt 18 an Hand der Literatur gezeigt habe, besteht zwischen den physikalischen Eigenschaften der Moleküle N_2 und CO eine sehr weitgehende Übereinstimmung. Entsprechend dieser schon lange bekannten Tatsache hat man — wie es in Abschnitt 15 betont wurde — gleichen Aufbau der Moleküle[2]) vermutet und dieser Vermutung durch Angabe gleicher Modelle Rechnung getragen. Jetzt tritt dieser Ähnlichkeit der allgemeinen physikalischen Eigenschaften die praktische Übereinstimmung des Querschnittsverlaufs zur Seite. Gerade diese letzte Feststellung ist aber analog der Kenntnis vom Bau der Spektren von ganz besonderer Bedeutung, da es sich hier nicht um Integralwirkungen, sondern um Einzelsondierungen in einem weiten Abszissenbereich handelt. Die Vermutung

---

1) Vielleicht ist folgende Feststellung bezüglich dieser Frage nicht bedeutungslos: Während im Gebiete *höherer* Geschwindigkeiten die Gase der N_2- und CO_2-Gruppe vollständig bzw. nahezu übereinstimmenden Verlauf zeigen, treten gewisse Unterschiede gerade in dem Gebiet *kleinerer* Geschwindigkeiten, in dem die scharfen Anfangsmaxima liegen, auf. Ferner sind die Absoluthöhen der Anfangsmaxima von denjenigen Gasen die größeren, die das größere Dipolmoment haben (vgl. auch S. 1109, Anm. 5 und 6).

2) Vgl. z. B. auch W. Hückel, ZS. f. Elektrochemie 27. S. 305. 1921. „CO nimmt, da C + O dieselbe Elektronenzahl wie 2 N besitzen, in seiner Elektronenkonfiguration das N_2-Molekül nach."

vom gleichen Aufbau ist — wie ich glaube — damit zur Gewißheit verfestigt.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der Gruppe CO_2 und N_2O, wenn auch hier die Übereinstimmung der Eigenschaften und der Querschnittskurven nicht so gut ist, wie zwischen N_2 und CO. Aus der etwas verschiedenen Geschwindigkeitslage und der merklich verschiedenen Höhe des Anfangsmaximums wird man zu schließen haben, daß die Gleichheit des Baues im einzelnen nicht so weitgehend ist wie zwischen N_2 und CO. Trotzdem wird der gleiche allgemeine Aufbau und die gleiche Elektronenanordnung vorhanden sein. Die bestehenden Unterschiede scheinen mir durch die verschiedenen Kernladungen und die damit in Zusammenhang stehenden verschiedenen Dipolmomente und Deformationen der Elektronenbahnen bzw. Elektronenhüllen erklärbar zu sein.[1])

An diese Folgerung läßt sich eine Bemerkung über die Bindungsschemen dieser Stoffe anschließen. In der Strukturchemie schreibt man noch heute entsprechend den aus sonstigen Verbindungen bekannten „Wertigkeiten" der Komponenten:

$$N{\equiv}N \text{ im Gegensatz zu } O{=}C{=}O \text{ und}$$

$$N{-}N \text{ im Gegensatz zu } O{=}C{=}O\,.$$

$$\diagdown\!\diagup \quad O$$

Diese unterschiedlichen Schreibweisen der zwei Paare von Verbindungen, von denen gleicher Aufbau erkannt worden ist, ist zum mindesten unbefriedigend und störend, selbst wenn man als extremer Chemiker, der in erster Linie die präparative Chemie berücksichtigt, den Valenzstrich einfach als Fähigkeit des Atoms symbolisiert, ein einwertiges Element zu binden. Verbindet man dagegen mit dem Valenzstrich einen physikalischen Sinn, wie es heute fast allgemein geschieht, so sind diese Unterschiede in der Schreibweise nicht mehr berechtigt.[2]) Dementsprechend könnte man geneigt sein, im Anschluß an die Herren Lewis, Langmuir und Hückel für die Gase jeder Gruppe gleiche Strichschemen zu schreiben, etwa:

---

1) Vgl. S. 1122, Anm. 1.

2) Gegen die Überbewertung der Strukturformeln, besonders in der anorganischen Chemie, sind mehrfach Bedenken geäußert worden. Man vgl. z. B. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.

$N \equiv N$ u. analog dazu $C \equiv O$ und
$N=O=N$ analog zu $O=C=O$.

Es scheint mir jedoch sehr zweifelhaft, ob es zweckmäßig ist, sich hier überhaupt auf ein Strichschema festzulegen. Während der Valenzstrich nach der elektrostatischen Auffassung bei einer entschieden *polaren* Verbindung eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung hat, indem er die ausgetauschte Elektronenzahl ausdrückt, hat er bei dem anderen Extrem der entschieden *nichtpolaren* Verbindung diese Bedeutung vollständig verloren. Hier spielen die Elektronen, die zu mehreren Atomkernen in Beziehung stehen, mit ihren elektrostatischen Kraftwirkungen die maßgebliche Rolle. Es wäre daher vom rein physikalischen Standpunkt aus richtig, in den extremen Fällen der nichtpolaren Bindung die Valenzstriche ganz zu verlassen und an ihre Stelle ein anderes Symbol zu setzen.[1]) Da damit aber für die Darstellung des Mittelgebietes, das die Verbindungen zwischen den Extremen enthält, zunächst große — wenn nicht wegen des stetigen Überganges zwischen polar und nichtpolar unüberwindliche — Schwierigkeiten bleiben würden, scheint es mir das Günstigste zu sein, für die typisch nichtpolaren Verbindungen überhaupt kein Bindungsschema anzugeben.[2])

Eine letzte Folgerung sei noch angeführt. Nach den Querschnittsmessungen ist das Langmuirsche Modell von N_2 bzw. CO — vgl. Fig. 26 — gänzlich[3]) unwahrscheinlich geworden.

1) Ohne die Frage der Richtigkeit berühren zu wollen, glaube ich sagen zu können, daß Hr. Lewis durch seine Theorie einen guten Weg zur Lösung dieser Schwierigkeiten gewiesen hat. Durch sein die wirkliche Elektronenanordnung andeutendes Punktschema erreicht er eine einheitliche und sehr anschauliche Darstellungsmöglichkeit der verschiedenartigsten chemischen Verbindungen. Nach seiner Anschauung von der grundlegenden Bedeutung des Elektronenpaars für die polare und nichtpolare Bindung gewinnt auch der Valenzstrich eine klare und einheitliche Bedeutung, indem er ein Paar von Elektronen bezeichnet.

2) Unklar ist es auch, wenn z. B. von chemischer Seite her (Fr. Ephram, Anorg. Chemie, 1923) mehrere N_2O-Strichschemen nebeneinander mit der Bemerkung verzeichnet werden, daß man sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit zugunsten des einen oder anderen entscheiden könne. Diese Fragestellung an sich ist nach obigem für solche homöopolare Bindungen als unberechtigt zu betrachten.

3) So sagt schon Hr. Lewis (Die Valenz usw.; s. a. O., S. 139): „Die spezielle, von Langmuir für CO und N_2 angenommene Struktur"

Der Abschluß dieses Molekülmodells durch eine Achterschale würde ein Kraftfeld im Außenraume bedingen, das dem der Edelgase ähnlich ist. Dem widersprechen aber meine Ergebnisse. Während zwischen den Kurven der N_2- und der CO_2-Gruppe noch eine gewisse Ähnlichkeit besteht, sind die der Edelgase über das ganze untersuchte Geschwindigkeitsgebiet andersartig gestaltet. Ganz ähnlich verhält es sich mit NO, das nach Hrn. Langmuirs Ansicht ebenfalls durch eine Achterschale abgeschlossen ist.[1])

Zu weiteren aufbauenden Bemerkungen scheinen mir die Kenntnisse über das Wirkungsquerschnittsproblem jetzt noch nicht gesichert genug. Erst wenn mehr Material vorliegt, wird das Eingehen auf weitere Einzelheiten berechtigt sein.

Schlußbemerkungen

Das Wirkungsquerschnittsproblem enthält zwei Aufgaben. Erstens ist der Grund anzugeben für die eigenartige Beeinflussung des Sondenelektrons, im besonderen für die Wiederabnahme der Beeinflussung bei Verringerung der Geschwindigkeiten. Zweitens ist aus den Einzelheiten der in den Querschnittskurven festgelegten Beeinflussung auf den Bau der betreffenden Moleküle zu schließen.

Von der Lösung der ersten Frage ist man heute praktisch ebensoweit entfernt wie vor sieben Jahren, als Hr. Ramsauer die starke Durchlässigkeit von Argon bei kleinen Geschwindigkeiten fand. Einige Beiträge zu dieser Frage lieferten die Herren Hund[2]), Zwicky[3]) und Elsässer.[4]) Doch sind diese Versuche, die Möglichkeit einer so veränderlichen und im besonderen so starken Durchlässigkeit dem Verständnis näher zubringen wenig befriedigend, zum Teil auch von dem jetzt vorliegenden Material überholt.

Die in den vorhergehenden Abschnitten aus dem neuen Material gezogenen Folgerungen beziehen sich in der Hauptsache auf die zweite Frage, wenn sie auch nur einen ersten

---

. . . „halte ich nicht für wahrscheinlich." . . . „Es scheint mir keine Eigenschaft dieser Stoffe für eine solche ad hoc gemachte Annahme zu sprechen."

1) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. S. 934. 1919.
2) F. Hund, ZS. f. Phys. 13. S. 241. 1923.
3) F. Zwicky, Phys. ZS. 24. S. 171. 1923.
4) W. Elsässer, Naturw. 33. S. 711. 1925.

kleinen Schritt zu ihrer Beantwortung bedeuten. Unzweifelhaft bleibt jedoch, daß in den Querschnittskurven ein für die Kenntnis vom Aufbau der Materie bedeutungsvolles Material niedergelegt ist. Die Formen der Kurven, die Höhen und Lagen der Maxima sind Charakteristika der Moleküle bzw. ihrer Außenfelder.

Es dürfte eine lohnende Aufgabe sein, das experimentelle Material weiterhin zu vergrößern und so allmählich eine breite experimentelle Grundlage für die Lösung des Wirkungsquerschnittsproblems zu gewinnen. Bei Weiterführung der Untersuchung wären zunächst durch experimentelle Beantwortung folgender Frage die durch diese Arbeit gewonnenen Einblicke zu prüfen bzw. zu erweitern:

Haben die Kurven der Verbindungen, bei denen acht Außenelektronen zusammentreten, durchgehend den Ar-Typ?

Aus dem Ausfall dieser Untersuchung wäre zu schließen, ob die allgemeinste Vermutung von der ausschlaggebenden Bedeutung der „Außen"-Elektronen richtig ist, oder ob die gefundene Übereinstimmung der Kurve von CH_4 mit denen der Edelgase durch eine nur bei CH_4 zufällig vorhandene Symmetrie im Bau zu erklären ist. Ebenso würde hierdurch die Frage entschieden, wie der Charakter der HCl-Kurve zu deuten sei.

Sind erst die Grundfragen geklärt, so bieten sich Aussichten für die Untersuchung nach verschiedenen Richtungen, sei es, daß es sich dabei um die Beantwortung von Einzelfragen, sei es, daß es sich um Folgerungen handelt, die aus der Untersuchung von Verbindungsreihen zu ziehen sind.

Es sei zum Abschluß nochmals ausdrücklich betont, daß das Hauptgewicht vorliegender Arbeit in den experimentellen Kurven liegt. Die daran anschließenden Betrachtungen tragen noch den Charakter von Vermutungen. Auch wenn an einzelnen Punkten eine Änderung der Auffassung notwendig werden sollte, bleibt doch das experimentelle Material davon unberührt.

Zusammenfassung

1. Es werden die Wirkungsquerschnittskurven folgender Gase ermittelt:

O_2, CH_4, CO, CO_2, N_2O, NO.

2. Zu den Messungen wird die magnetische Kreismethode benutzt, deren Verwendung durch besondere Kombination von *Ein-* und *Zweikäfigmessungen* sehr erleichtert wird.

3. Die Ergebnisse werden mit den (wenigen) Daten aus der Literatur verglichen.

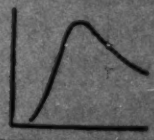
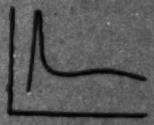
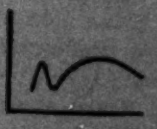
4. Das jetzt wesentlich vermehrte Versuchsmaterial zeigt, daß der Ramsauereffekt keine spezielle Eigentümlichkeit der Edelgase ist, sondern bei allen bisher untersuchten Gasen auftritt.

5. Der Vergleich der Kurven von chemischen Verbindungen und ihrer Komponenten ergibt, daß die Kurven nicht in dem von der *Summenregel* geforderten einfachen Zusammenhange stehen derart, daß man durch entsprechendes Summieren der Komponentenkurven die Verbindungskurve erhielte.

6. Dagegen zeigt sich, daß bei einer nach äußerer Ähnlichkeit vorgenommenen Anordnung der Querschnittskurven in Gruppen solche Gase zusammenstehen, von denen auch sonst ähnliche Eigenschaften und ähnlicher Bau bekannt sind.

7. Darüber hinausgehend läßt die Ähnlichkeit der schweren Edelgase sowie das Versagen der Summenregel es vermuten, daß für die Gestalt der Querschnittskurven die Anordnung und Zahl der „Außen"-Elektronen des Moleküls eine wesentliche Rolle spielt.

8. Das nach vorstehendem Gesichtspunkte gruppierte Material ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Kurventyp	„Außen"-Elektronen	Untersuchte Gase	Untersucht von
	8	Ar, Kr, X HCl CH_4 (nur angedeutet bei Ne)	Ramsauer Brüche Brode, Brüche Ramsauer
	10	N_2 CO	Brüche, z. T. auch Brode
	16	N_2O CO_2	Brüche Brüche

Zum Schlusse spreche ich Hrn. Prof. Ramsauer für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft für die materielle Unterstützung meinen besten Dank aus. Ebenso möchte ich auch Frl. Dipl.-Ing. Schrödter für die tatkräftige und ausdauernde Hilfe danken, durch die sie — ebenso wie bei der vorhergehenden Arbeit — die schnelle Durchführung der Messungen ermöglichte.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Mai 1927.

(Eingegangen 6. Juni 1927)

2. *Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlensäuremoleküle gegenüber langsamen Elektronen;* von *Carl Ramsauer*

Im Jahre 1920 hatte ich den „Wirkungsquerschnitt“ einiger Gase gegenüber langsamen Elektronen in der Nähe von 1 Volt gemessen.[1]) Unter diesen Gasen befand sich auch Kohlensäure. Die hierfür erhaltenen Werte habe ich damals nicht veröffentlicht, da sie die einzigen zu sein schienen, welche mit den von Hrn. H. F. Mayer bestimmten absorbierenden Querschnitten[2]) in unvereinbarem Widerspruche standen[3]), und da ich bei der Neuheit des ganzen Erscheinungsgebietes erst eine weitere Nachprüfung vornehmen wollte. Diese Absicht blieb unausgeführt. Infolge meiner Übersiedlung nach Danzig fand ich kaum noch Zeit, die mich damals mehr interessierenden Edelgase He, Ne, Ar an meiner neuen Heidelberger Apparatur für variierbare Elektronengeschwindigkeiten durchzumessen. In Danzig vervollständigte ich dann lediglich noch die Reihe der Edelgaskurven durch die Untersuchung von Kr und Xe, während meine Mitarbeiter die Untersuchung der anderen Gase und ihrer Verbindungen fortführten. Von diesen hat namentlich Hr. Brüche großen Erfolg gehabt.[4]) Er hat unter weitgehender Verbesserung der ganzen Methodik die Querschnittskurven für eine große Reihe von Gasen aufgenommen, darunter auch für CO_2, er hat damit den von mir zuerst nur an Argon und den schwereren Edelgasen gefundenen Effekt

1) Ann. d. Phys. **64**. S. 513—540. 1921; in dieser Arbeit als Ann. I zitiert. Über meine weiter erwähnten Fortsetzungen dieser Arbeit vgl. Ann. d. Phys. **66**. S. 546. 1921; **72**. S. 345. 1923.

2) Ann. d. Phys. **64**. S. 451—480. 1921.

3) Übrigens fiel auch der Vergleich bei den übrigen Gasen, abgesehen von He, nicht sehr befriedigend aus. Meine Punkte für H_2, N_2 und Ar lagen merklich unterhalb der Mayerschen Kurven, was mit der Definition der beiden Querschnitte prinzipiell im Widerspruch steht, immerhin waren die Abweichungen nicht der Art, daß sie nicht durch die beiderseitigen Fehlergrenzen genügend hätten erklärt werden können.

4) Vgl. besonders die in diesem Annalenheft unmittelbar vorhergehende Arbeit „Wirkungsquerschnitt und Molekülbau“.

als eine Allgemeinerscheinung nachgewiesen und darüber hinaus wertvolle Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekülbau aufgedeckt.

Der Verlauf der CO_2-Kurve steht jetzt also einwandfrei fest. Wenn ich trotzdem nachträglich meine 7 Jahre alten CO_2-Werte veröffentliche, so hat das folgenden Grund. Die von mir gefundenen Einzelpunkte bringen eine Nachprüfung für den aus allgemeinen Gründen wichtigsten Zweig dieser Brücheschen Kurve und bedeuten darüber hinaus eine Kontrolle der Brücheschen Messungen überhaupt, da diese Punkte mit einer andersartigen Apparatur und Methodik gewonnen sind. —

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1a wiedergegeben. Das Meßkästchen besteht in allen seinen Teilen aus frischgeschabtem

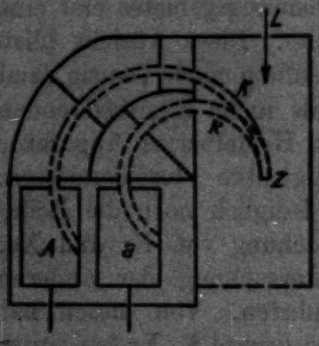


Fig. 1a

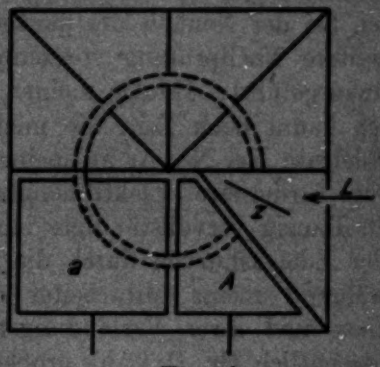


Fig. 1b

Zink. Die durch den Lichtstrahl L an Z senkrecht zur Oberfläche ausgelösten Elektronen bestimmter Geschwindigkeit können durch ein stärkeres Magnetfeld auf dem kleinen Kreise k vom Radius $r = 8{,}0$ mm nach a, durch ein schwächeres Magnetfeld auf dem großen Kreis K vom Radius $R = 12{,}0$ mm nach A geleitet werden. Durch Variation der Magnetfelder wird so zunächst der Verlauf der Geschwindigkeitsverteilungskurve der emittierten Elektronen für beide Käfige im Vakuum und im Gase von bestimmtem Druck festgestellt, darauf werden die Absolutwerte der Maxima besonders genau bestimmt und endlich aus dem Vergleich dieser Werte (je 2 für Vakuum und Gasfüllung) der Wirkungsquerschnitt für die betreffende, aus der Größe der Magnetfelder zu ermittelnde Elektronengeschwindigkeit berechnet. Eine Variation dieser Geschwindig-

keit ist nur insofern möglich, als die Schwingungszahl des erregenden Lichtes geändert wird (Hg-Lampe, Mg-Funke, Al-Funke).

Zum Vergleich ist in Fig. 1b meine spätere Anordnung beigefügt, die eine Beschleunigung der Elektronen ermöglichen soll. Die Elektronen bewegen sich hier auf einer einzigen Kreisbahn, von der sie entweder $^1/_2$ oder $^3/_4$ des Umfanges bis zur Auffangung durchlaufen.

Alle weiteren Einzelheiten der Berechnung, des Meßverfahrens und der Kontrollmaßnahmen wolle man in Ann. I nachlesen. Allgemein sei nur bemerkt, daß diese erste Methode durchaus einwandfrei arbeitet, und daß sie für die kleinsten untersuchten Geschwindigkeiten (bis herab zu 0,75 Volt!) der zweiten Methode überlegen ist, welch letztere mit Annäherung an 1 Volt mit sehr rasch steigendem Elektronenmangel zu kämpfen hat.

So wurden unter Berücksichtigung aller Kontrollmaßnahmen genau nach Art der Meß- und Berechnungsbeispiele von Ann. I als Resultate je einer größeren Meßreihe folgende Werte für CO_2 erhalten:

Wirkungsquerschnitt in cm^2/cm^3 für 1 mm Hg	Elektronengeschwindigkeit		Lichtquelle
	Volt	$\sqrt{\text{Volt}}$	
22,9	0,94	0,97	Hg-Lampe
24,4	0,94	0,97	Hg-Lampe
18,9	1,40	1,18	Al-Funke

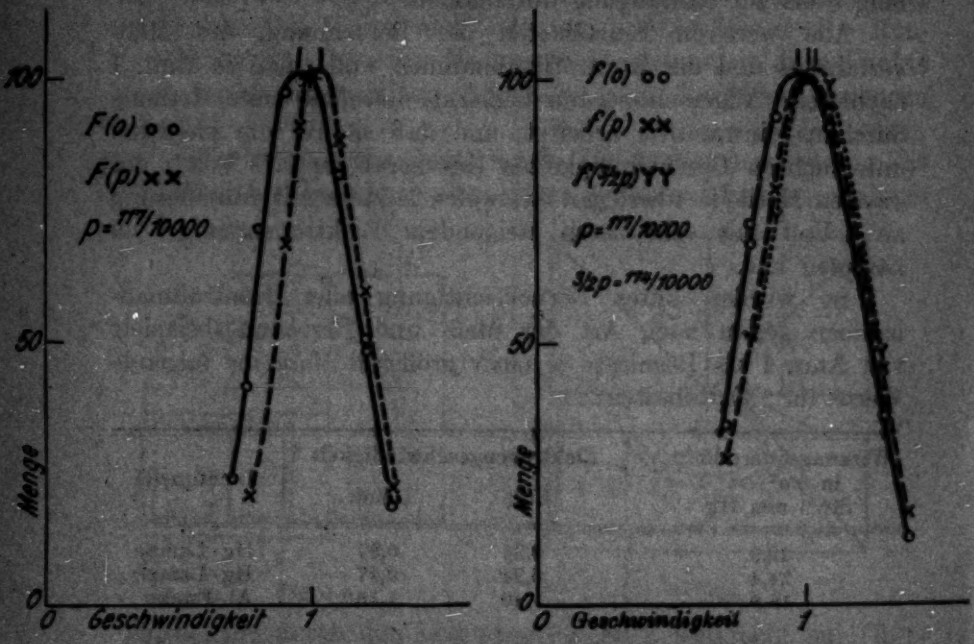
Neben diesen einzelnen Zahlenwerten gestatten die Messungen noch einen weiteren selbständigen Schluß über die *Neigung* der Querschnittskurve in den betreffenden Kurvenpunkten aus der Verschiebung und Veränderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß, wie bereits in Ann. I gezeigt wurde. So wurde dort aus der Verschiebung der Verteilungskurven bei Einlaß von Argon zu kleinen Geschwindigkeiten hin auf einen steilen Abfall nach kleinen Geschwindigkeiten hin geschlossen. Hr. Brüche[1]) hat diese Erscheinung näher untersucht. Er findet, daß sie bei steilem Kurvenverlauf, wie bei Argon, einwandfrei zu Schlüssen benutzt werden darf, während sie bei flacherem Kurvenverlauf zu Täuschungen

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 931 ff. 1927.

führen kann, wodurch sich das Versagen dieser Schlußweise für H_2 in Ann. I erklärt.

In Fig. 2a und 2b sind meine Verteilungskurven für CO_2 bei 1,18 $\sqrt{\text{Volt}}$ in willkürlichen Einheiten wiedergegeben.

Falls die Verschiebung — am besten zu messen an den Abszissen der Kurvenmaxima[1]) — nur durch den Einfluß der Gasfüllung auf den lichtelektrischen Effekt bedingt wäre, so



Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung bei Einlaß von CO_2

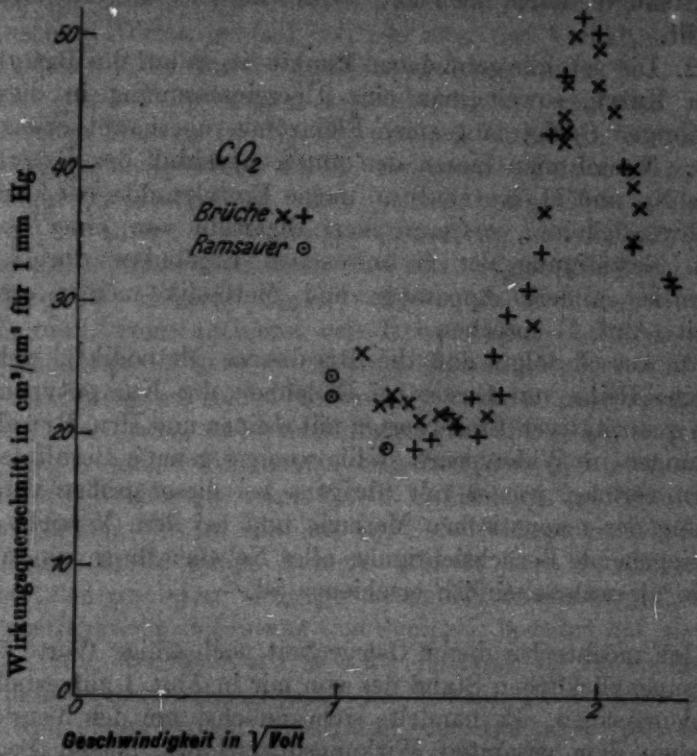
Fig. 2a Fig. 2b

müßte $f(p) - f(o)$ gleich sein $F(p) - F(o)$, tatsächlich ist aber $F(p)$ mehr nach rechts verschoben als $f(p)$ entsprechend dem längeren Wege der Elektronen im Gas. Die Gasfüllung bedingt also durch ihre mit der Geschwindigkeit variierende Wirkung auf die Elektronen eine deutliche Verschiebung der Verteilungskurven zu größeren Geschwindigkeiten hin. Ob daneben noch eine Wirkung des Gases auf den lichtelektrischen Effekt vorliegt, spielt keine Rolle, ist außerdem unwahrscheinlich, da $f(\frac{1}{2}p) - f(o)$ fast gleich $F(p) - F(o)$ ist, wie es sein

1) Die F- und f-Kurven selbst verhalten sich schon aus räumlichen Gründen etwas verschieden; dazu kommen noch kleinere Versuchsfehler.

muß, wenn sich der kürzere Weg der f-Kurve durch größeren Druck gerade ausgleicht ($r = \frac{1}{3} \cdot R$; $174/10000 = \frac{1}{3} \cdot 117/10000$).

Der Sinn dieser Verschiebung ist umgekehrt wie bei Argon, d. h. der Wirkungsquerschnitt der CO_2-Kurve steigt bei 1,18 $\sqrt{\text{Volt}}$ steil nach *kleinen* Geschwindigkeiten an. Ähnliche Resultate wurden auch für den Punkt 0,97 $\sqrt{\text{Volt}}$ erhalten. —



Wirkungsquerschnittskurve der Kohlensäure
Fig. 8

Wir wollen jetzt diese Werte und Folgerungen mit den Brücheschen Kurvenpunkten[1]) in Fig. 8 vergleichen.

Im einzelnen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die CO_2-Kurve steigt tatsächlich nach Durchlaufung eines absteigenden Astes, der äußerlich betrachtet den ab-

1) Vgl. S. 1129 Anm. 4. Hr. Brüche war so freundlich, mir seine CO_2-Kurve schon vor dem Druck zur Verfügung zu stellen, und zwar in der Form, daß die „qualitativen" Werte der Einkäfigmethode mittels der aus der Zweikäfigmethode erhaltenen Absolutwerte Punkt für Punkt umgerechnet sind.

steigenden Ästen der meisten bisher beobachteten Kurven (Ar, Kr, Xe, N_2, CO usw.) analog ist, zu kleineren Geschwindigkeiten *nochmals* wieder steil an. Dies folgt sowohl aus der Lage meiner Punkte als auch aus der oben besprochenen Verschiebung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß. Damit ist der erste Fall eines *dreimaligen* Anstieges einer Wirkungsquerschnittskurve nach kleineren Geschwindigkeiten hin sichergestellt.

2. Die von mir gefundenen Punkte liegen auf der Brücheschen Kurve, soweit man eine Übereinstimmung in diesem schwierigen Gebiet langsamer Elektronen überhaupt erwarten kann. Nimmt man hierzu den guten Anschluß der Brücheschen N_2- und H_2-Kurven[1]) an meine Einzelpunkte bei kleinen Geschwindigkeiten, so kann man allgemein von einer recht guten Bestätigung der Brücheschen Ergebnisse durch die wesentlich andere Apparatur und Methodik meiner ersten Arbeit (Ann. I) sprechen.

3. Aus 2. folgt, daß die Brodesche Methodik[2]), welche für eine Reihe von Gasen bei Gleichheit der Kurventypen in ihren quantitativen Einzelwerten mit meinen und Hrn. Brüches Messungen im Widerspruch steht, weniger genaue Resultate zu liefern vermag, wie es mir übrigens bei dieser großen Vereinfachung der magnetischen Methode und bei dem Verzicht auf die eingehende Berücksichtigung aller Nebeneinflüsse von vornherein als wahrscheinlich erschienen ist. —

Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch einige Worte über den augenblicklichen Stand des von mir in Ann. I aufgestellten Problems sagen. Es handelte sich zunächst um den Vergleich zwischen dem gesamten Wirkungsquerschnitt, dessen Begriff ich dort neu aufstellte, mit dem absorbierenden Querschnitt im Lenardschen Sinne. Ich glaubte damals aus dem Vergleich meiner Resultate für H_2, N_2, He, Ar in der Nähe von 1 Volt mit den Mayerschen Werten innerhalb der Versuchsfehler den Schluß ziehen zu müssen, daß der gesamte Wirkungsquerschnitt für diese geringe Elektronengeschwindigkeit nicht größer ist als der absorbierende Querschnitt. Diesen Schluß fand ich in der ersten Fortsetzung von Ann. I auch für den

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 938/939. 1927.
2) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

ganzen Verlauf der Argonkurve bestätigt, nur in der Nähe des starken Querschnittmaximums fanden sich Andeutungen einer Differenz zwischen beiden Querschnitten, die an sich verständlich gewesen wären, deren experimentelle Realität ich aber schon damals dahingestellt sein ließ.[1]) Andererseits haben die Herren Franck und Jordan auf die Möglichkeit hingewiesen, daß aus den Unterschieden zwischen den Mayerschen und den Brodeschen Werten gewisse Schlüsse über das Verhältnis der verschiedenen Querschnitte gezogen werden könnten.[2])

Alle diese Folgerungen sind aber jetzt, nachdem die Mayerschen Kurven für N_2, H_2 und CO_2 von Hrn. Brüche als unrichtig nachgewiesen sind[3]), und nachdem dadurch auch die ihrem Gesamtverlauf nach richtige Argonkurve Hrn. Mayers in ihrer quantitativen Bedeutung zweifelhaft geworden ist, erledigt, so daß die von mir aufgestellte Frage in *experimenteller* Hinsicht zurzeit wieder als offen betrachtet werden muß, wenn auch aus den Brücheschen Arbeiten gewisse Andeutungen über die Geringfügigkeit etwaiger Unterschiede zwischen den beiden Querschnitten entnommen werden könnten. Ich selbst habe mich inzwischen überzeugt, daß die Benutzung etwaiger Differenzen zwischen dem gesamten und dem absorbierenden Querschnitt, teils im Hinblick auf Versuchsschwierigkeiten, teils im Hinblick auf Definitionsschwierigkeiten zur Lösung dieser Frage weniger günstig ist. Es erscheint richtiger, den gesamten Wirkungsquerschnitt, dessen begriffliche und experimentelle Bedeutung sich durchaus bewährt hat, nach Vorgang von Hrn. Lenard in seine Bestandteile zu zerlegen und diese Bestandteile getrennt zu messen, indem man die Querschnitte der echten Absorption, der Reflexion, der Geschwindigkeitsverminderung und der Diffusion einzeln experimentell untersucht. Arbeiten dieser Art sind im Danziger Institut von verschiedenen Seiten in Angriff genommen.

Danzig, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 3, Juni 1927.

1) Ann. d. Phys. **66**. S. 557. 1921.

2) Vgl. z. B. Struktur der Materie III, Verlag von Springer. 1926. S. 22.

3) Ann. d. Phys. **81**. S. 566f. 1926 und **82**. S. 942. 1927, sowie Abschnitt III der in diesem Annalenheft unmittelbar vorhergehenden Arbeit.

(Eingegangen 9. Juni 1927)

8. *Eine Präzisionsmethode zur Messung der magnetischen Permeabilität bei sehr schnellen Schwingungen*[1]; *von L. Sokolow*

I. Einleitung

Die Untersuchung der magnetischen Permeabilität des Eisens in Feldern von sehr hoher Frequenz ist der Gegenstand zahlreicher früherer Untersuchungen gewesen.[2])

Wie die Arbeiten von Rubens und Hagen gezeigt haben, verhält sich das Eisen bei langen Wärmestrahlen ($\lambda = 1{,}2\ \mu$) wie ein unmagnetisches Material. Bei langsameren Schwingungen zeigt aber die Kurve der Permeabilität, als Funktion der Frequenz aufgenommen, einen eigenartigen Verlauf, der durch Fig. 1 [nach Arkadiew[3])] wiedergegeben ist.

Alle Methoden zur Messung der magnetischen Permeabilität des Eisens bei hohen Frequenzen beruhen im Grunde genommen auf der Messung des Wechselstromwiderstandes R und der inneren Selbstinduktion L_i von Eisendrähten. Aus diesen gemessenen Größen berechnet man mit Hilfe der Rayleighschen Formeln für den Skineffekt die Permeabilität μ. Wie Arkadiew[4]) und später Gans[5]) gezeigt haben, ist dabei der bei der Ummagnetisierung hervorgerufene Energieverlust dadurch in Rechnung zu setzen, daß man die Maxwellschen Gleichungen durch den magnetischen Leitungsstrom erweitert.

---

1) Jenaer Dissertation.

2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919; R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 209. 1921; W. Kartschagin, Ann. d. Phys. 67. S. 825. 1922; N. Nikitin, Ztschr. f. Phys. 29. S. 288. 1924.

3) W. Arkadiew, Ztschr. f. Phys. 27. S. 87. 1924.

4) W. Arkadiew, Phys. Ztschr. 14. S. 928. 1913; Ann. d. Phys. 65. S. 628. 1921.

5) a. a. O.

Es ergibt sich dabei, daß man, wenn man die Permeabilität aus R berechnet, einen Wert μ_u bekommt, wenn man sie aus L_i berechnet, einen Wert μ_n bekommt, wobei die Werte von μ_u und μ_n nicht einander gleich sind. Zur Messung der magnetischen Permeabilität bei sehr hohen Frequenzen hat Arkadiew[1]) eine Drahtwellenmethode ausgearbeitet, welche er zuerst im Wellengebiet von 1,27 cm bis 72,7 cm und später Kartschagin[2]) im Wellengebiet von 2 m bis 42 m benutzt haben. Diese Methode beruht bekanntlich darauf, daß in einer unendlich langen Doppelleitung, die an einem Ende durch

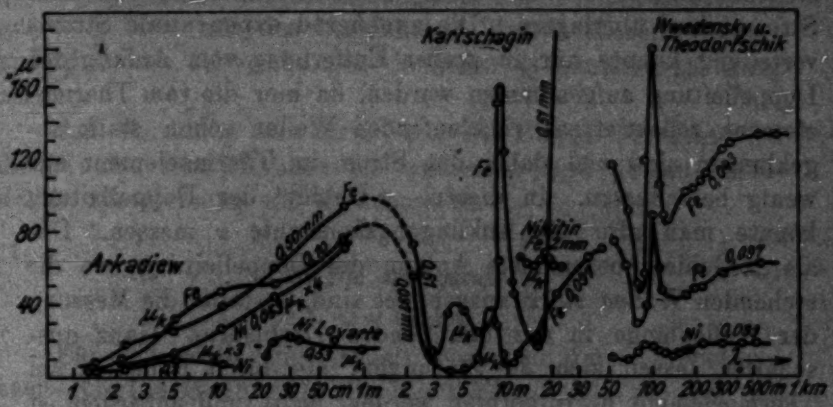


Fig. 1

elektrische Wellen erregt wird, das Quadrat der effektiven Stromstärke nach einem Exponentialgesetz:

$$\overline{J^2} = a\,e^{-\varkappa x} \tag{1}$$

abklingt, wobei x der Abstand vom Anfang der Doppelleitung ist und die Konstante $\varkappa$ durch den Ausdruck:

$$\varkappa = R\sqrt{\frac{K}{L}} \tag{2}$$

gegeben ist. Es bedeuten dabei R, K, L bzw. Wechselstromwiderstand, Kapazität und Selbstinduktion pro Zentimeter der Doppelleitung. Durch Messung der Stromstärke längs der

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.
2) a. a. O.

Doppelleitung kann man die Abklingungskonstante $\varkappa$ bestimmen und aus (2) R berechnen. Da R wegen des Skineffektes von der magnetischen Permeabilität μ_∞ (vgl. oben) abhängt, kann auch μ_∞ gefunden werden.

Um die Stromverteilung längs der Doppelleitung zu messen, haben Arkadiew und Kartschagin die Drähte durch ein längs der Doppelleitung verschiebbares Thermoelement kurz geschlossen. Die Hauptschwierigkeit der Methode liegt darin, daß eine wirkliche Doppelleitung eine endliche Länge besitzt. Durch die Reflexion der Wellen am Thermoelement werden stehende Wellen hervorgerufen, welche sich dem exponentialen Stromverlauf überlagern. Die annähernd exponentiale Stromverteilung konnte nur in großer Entfernung vom Anfang der Doppelleitung aufgenommen werden, da hier die vom Thermoelement reflektierten, rücklaufenden Wellen schon stark abgeklungen sind und daher den Strom im Thermoelement nur wenig beeinflussen. In diesem „$\varkappa$-Gebiet" der Doppelleitung konnte man also die Abklingungskonstante $\varkappa$ messen. Der als „λ-Gebiet" bezeichnete Anfang der Doppelleitung, wo die stehenden Wellen stark ausgebildet sind, gestattet die Messung der Wellenlänge in der betreffenden Drahtsorte. Ganz ausschalten lassen sich die Störungen, die durch Reflexion am Thermoelement hervorgerufen werden, nicht, und außerdem ist diese Methode nur auf sehr dünne Drähte oder sehr lange Doppelleitungen (bei Kartschagin 63 m) beschränkt. Obgleich diese Messungen der magnetischen Permeabilität bei hohen Frequenzen eine Übersicht über die Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz geben, ist doch ihre Genauigkeit ziemlich gering. Um genaue Messungen der magnetischen Permeabilität ausführen zu können, müssen die oben erwähnten Störungen beseitigt werden. Einen ersten Versuch in dieser Richtung hat Wuckel[1]) unternommen, indem er eine unendlich lange Doppelleitung dadurch realisierte, daß er die Drähte am Ende der Doppelleitung durch einen komplexen Widerstand $\Re$ geschlossen hat. Für $\Re$ ergibt die Theorie die Bedingung, daß $\Re$ gleich der „Leitungscharakteristik" β sein muß, für welche gilt:

1) G. Wuckel, Ann. d. Phys. 73. S. 427. 1924.

$$(3) \qquad \mathfrak{Z} = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{j\omega K}} \approx \sqrt{\frac{L}{K}}\left(1 - j\frac{R}{2\omega L}\right),$$

falls $R/\omega L$ genügend klein gegen 1 ist, wie es meist zutrifft.

Dabei wurde die Stromverteilung längs der Doppelleitung mit Hilfe eines lose mit der Doppelleitung gekoppelten Thermoelementes gemessen.

Auf diese Weise ist es Wuckel gelungen, annähernd glatte Exponentialkurven für den Stromverlauf längs der Doppelleitung zu bekommen. Er hat diese Methode durch Messung der Wechselstromwiderstände von unmagnetischen Drähten geprüft und fand, daß seine gemessenen Widerstandswerte bis auf 1—2 Proz. mit den berechneten Werten übereinstimmten und daß die Abweichungen keinerlei systematischen Gang zeigten.

Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. Busch versuchte ich die Wuckelsche Methode zu verbessern und sie auf Eisendrähte zur Messung von μ_∞ anzuwenden.

II. Die Apparatur

1. Der Sender

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Zweiröhrensender nach Eccles-Holborn[1]) (Push-pull-Schaltung), wie das bei Wuckel der Fall war, benutzt. Der Sender wurde in einem Blechkasten untergebracht, um etwaige Ausstrahlungen, die störend wirken könnten, zu vermeiden. Als Spannungsquelle (440 Volt) wurde die städtische Akkumulatorenbatterie benutzt, mit welcher das Institut durch eine besondere Leitung verbunden war. Heizstrom und Gittervorspannung (15—40 Volt) lieferten Akkumulatorenbatterien. Mit diesem Sender gelang es, Schwingungen von 3,2 bis 11 m Wellenlänge zu erzeugen. Dabei wurden Telefunkenröhren Type RS 55[1] bei längeren Wellen und entsockelte Telefunkenröhren Type RS 5 bei kürzeren Wellen benutzt.

2. Das Lechersystem

Das Lechersystem mußte ziemlich lang gewählt werden, um genügend starkes Abklingen der Energie längs der Doppel-

1) F. Holborn, Ztschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

leitung zu erhalten; deshalb wurde es im großen Korridor des Physikalischen Instituts ausgespannt. Die Drähte waren 30,7 m lang und befanden sich 1,7 m unterhalb der Decke des 4,3 m hohen Korridors. An beiden Enden waren die Drähte durch paraffinierte Schnüre befestigt und isoliert; eine weitere Unterstützung der Drähte in der Mitte erübrigte sich dadurch, daß zwei Spannvorrichtungen sie so straff anziehen ließen, daß ihre Durchbiegung nur gering war. Durch die

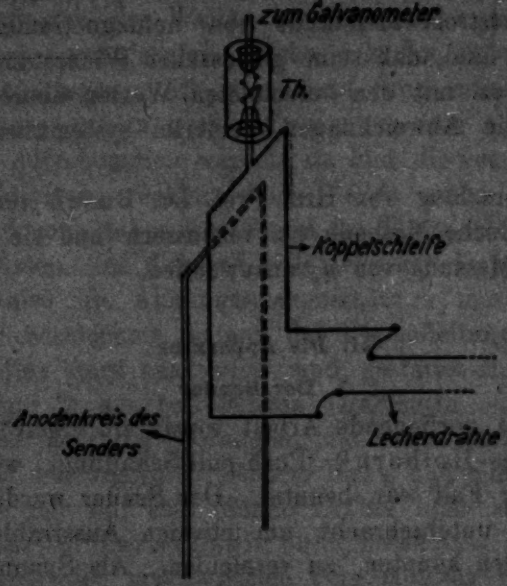


Fig. 2

starke Spannung war auch gleichzeitig ein überall gleichmäßiger Drahtabstand gewahrt. Dieses Lechersystem wurde durch eine Drahtschleife mit dem Anodenkreis des Senders induktiv gekoppelt, wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist. Zur Messung[1]) des Stromes am Anfang der Doppelleitung wurde in der Mitte der Koppelschleife ein Vakuumthermoelement angeschlossen. Das Thermoelement bestand aus einem 0,03 mm starken Manganinheizdraht, an dessen Mitte zwei dünne (0,015 mm Durchmesser) Manganin- und Konstantandrähte angelötet waren. Der Widerstand des Heizdrahtes betrug etwa

1) F. Holborn, Ztschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

3,4 Ω. Um etwaige induzierte hochfrequente Ströme im Galvanometer zu vermeiden, waren etwa 2 m Eisendraht (0,05 mm Durchmesser) in die Galvanometerzuleitung eingeschaltet.

8. Die Empfangsanordnung

Um die Ströme längs des Lechersystems messen zu können, wurde zuerst, so wie es auch bei Wuckel der Fall war, folgende Anordnung benutzt: auf der Doppelleitung waren vier Glasröhren verschiebbar angebracht, die durch weitere Glasröhren zu einem Schlitten (vgl. Fig. 3) verbunden waren. Dieser Schlitten trug etwa 5 cm unterhalb der Doppelleitung eine Koppelschleife, die durch das am Schlitten befestigte Thermoelement geschlossen war. Das Thermoelement war als Thermokreuz mit vier Zuleitungen ausgebildet, von denen zwei

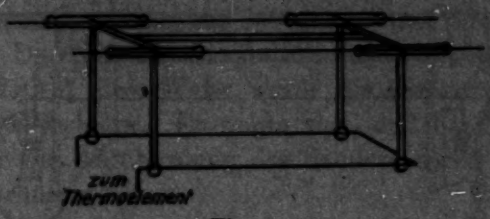


Fig. 3

zur Koppelschleife und die beiden andern zum Galvanometer führten. Als Galvanometer wurde ein Zeiss-Schleifengalvanometer[1]) benutzt, das auf einem fahrbaren, fest mit dem Thermoelement verbundenen Tische stand. Unten trug der Tisch eine Marke, die an einem auf dem Fußboden liegenden Bandmaß die jeweilige Stellung des Thermoelementes anzeigte. Zur Kontrolle der Konstanz der Sendeenergie wurde am Anfang der Doppelleitung eine gleiche Koppelschleife in Verbindung mit einem Thermoelement angebracht, das stets an der gleichen Stelle blieb und zu einem Spiegelgalvanometer mit einer im ganzen Korridor sichtbaren Lichtzeigerablesung führte. Um auch den absoluten Wert der Stromstärke am Anfang der Leitung messen zu können, wurde dieses Thermoelement bei jeder Frequenz mit dem Thermoelement, das direkt im Anfang der Doppelleitung (vgl. Fig. 2) angeschlossen

1) R. Mecbau, Phys. Ztschr. 24. S. 242. 1923.

war, geeicht. Nun zeigte diese Anordnung einige Störungen, die zum Teil, wie schon Wuckel vermutete, in Reflexionen im Thermoelement ihre Ursache hatten. Es zeigte sich aber, daß die Reflexionen nicht, wie Wuckel vermutete, in der Rückwirkung des in der Koppelschleife fließenden Stromes auf die Hauptleitung ihre Ursache hatten, sondern allein im Drahtschlitten. Offenbar waren die Störungen die Folge von Kapazitätsänderungen, die durch die Dielektrizitätskonstante der zwei Paar Glasröhren, die auf beträchtliche Länge die Leitung umgaben, hervorgerufen wurden. Eine weitere Störungsquelle, auf die mich Hr. Prof. Busch aufmerksam machte, bestand darin, daß bei dieser Anordnung das Thermoelement nicht nur von dem in der Koppelschleife induzierten Strom

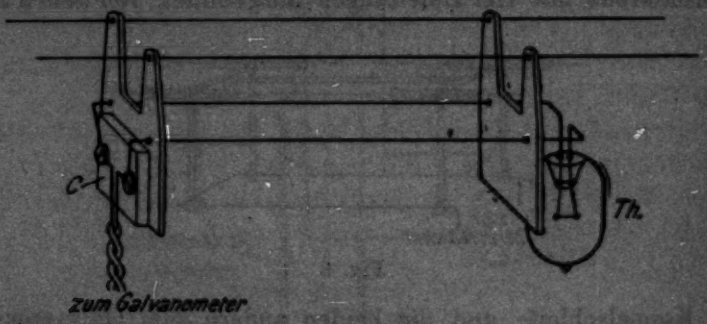


Fig. 4

durchflossen wird, sondern auch von dem Strom, der durch elektrostatische Influenz zwischen der Leitung und der Schleife zu dem als Kapazität wirkenden Galvanometer fließt. Die Galvanometerzuleitung wirkt gewissermaßen als Antenne, die trotz aller Sorgfalt unvermeidliche, im Raume vagabundierende Wellen auffängt und dem Thermoelement zuführt.

Die erste dieser Störungen wurde dadurch beseitigt, daß die Glasröhren, die bei Wuckel den Schlitten führten, zu kleinen Zylindern von etwa 1 mm Länge verkürzt wurden. Diese Glaszylinder steckten in Hartgummizungen (vgl. Fig. 4), die einen Teil des Schlittens bildeten. Dadurch wurden die Reflexionen an dem Thermoelement unmerklich.

Um die zweite Störung zu vermeiden, wurden viele Versuche gemacht. Nicht nur der Sender, sondern auch alle

Akkumulatoren und Widerstände, die zum Betrieb des Senders dienten, wurden in Blechkästen eingebaut, um den Raum möglichst frei von Wellen zu halten. Die Galvanometerzuleitung erhielt auch eine metallische Hülle, und in die Galvanometerzuleitung wurden dünne Eisendrähte eingeschaltet. Der Erfolg aller dieser Maßnahmen war aber negativ. Erst als ein Thermoelement mit zwei Zuführungen, nach Angabe von Hrn. Prof. Busch, konstruiert worden war, blieb auch diese Störung aus. Dieses Thermoelement war an dem einen Ende der Koppelschleife (vgl. Fig. 4) angebracht, während die Galvanometerzuleitung am andern Ende angeschlossen war, so daß der erzeugte Thermostrom die Schleife durchfließt, während Wechselströme durch einen Kondensator (Radiokondensator nach Dubillier), der die Galvanometerzuleitung überbrückt, vom Galvanometer ferngehalten werden. Die Thermoelemente wurden aus Manganin- und Konstantandraht 0,015 mm Durchmesser hergestellt und hatten etwa 12 Ω Widerstand. Auf diese Weise wurde die obengenannte Störung gänzlich ausgeschaltet. Es zeigte sich, daß bei dieser Anordnung sogar die Abschirmung des Senders durch einen Blechkasten überflüssig wurde.

4. Endwiderstand

Wie oben erwähnt wurde, muß man, um Reflexionen der Wellen am Ende des Lechersystems zu vermeiden, die Drähte durch einen komplexen Widerstand β überbrücken. Dieser Widerstand β wurde realisiert, wie es auch bei Wuckel der Fall war, durch ein zweites Lechersystem II aus Widerstandsdraht mit parallel geschalteter Kapazität. Dabei muß das System II genau die Fortsetzung des Hauptsystems I bilden und am Ende durch eine verschiebbare widerstandslose Brücke kurz geschlossen werden. Zu diesem Zwecke wurden die Enden der Hauptdrähte durch zwei enge Löcher in einer Hartgummiplatte geführt und auf der anderen Seite der Platte mit den Drähten des Systems II verlötet; diese Lötstellen verhinderten gleichzeitig ein Herausgleiten der Hauptdrähte, die durch die Hartgummiplatte gespannt wurden. An denselben Lötstellen waren auch die Zuführungen zu dem Plattenkondensator angelötet.

Als widerstandslose Brücke diente eine Kupferplatte $6 \times 8 \times 0{,}2$ cm, die zwei ganz enge Löcher hatte, in welchen die Drähte des Systems II, die an den Enden durch zwei kleine Federn straff angespannt waren, schleiften. Diese Anordnung gestattete eine sehr bequeme Variierung der Länge des Systems II, und außerdem war die Überbrückungsstelle schärfer definiert als in der Anordnung von Wuckel. Die Kontaktstelle zwischen der Brücke und den Drähten wurde immer etwas mit Petroleum angefeuchtet, um den Übergangswiderstand zu verringern. Als Widerstandsdraht diente 0,051 mm starker Manganindraht. Der Gleichstromwiderstand des Drahtes betrug 3,60 Ω pro 1 cm der Doppelleitung.

Als Kapazität diente ein Plattenkondensator, der aus einem Funkenmikrometer bestand, dessen Elektroden durch zwei Messingplatten (3×10 cm) ersetzt wurden.

5. Anordnung zur Wellenmessung und zur Messung von L_1

Um bequeme Messung der Wellenlänge zu ermöglichen, wurde eine 6,5 m lange Bank konstruiert, die in der Nähe des Senders aufgestellt wurde. Auf der Bank befanden sich zwei Doppelleitungen im Abstande von 10 cm. Die eine Doppelleitung war aus Kupferdraht von 1 mm Durchmesser, die andere Doppelleitung bestand aus der zur Untersuchung verwandten Eisendrahtsorte. Die beiden Doppelleitungen konnten abwechselnd mit dem Sender gekoppelt werden. Auf jedem Drahtsystem schleifte eine Plattenbrücke, die an einem Holzklotz befestigt war. Diese Holzklötze trugen Marken, die an einem auf der Bank befestigten, in Millimeter geteilten Maßstabe die jeweilige Stellung der Brücken anzeigten. Als Indikator diente ein Thermoelement, das in der Nähe der Brücke auf dem Holzklotze montiert und mit der Doppelleitung durch eine Koppelschleife gekoppelt war. Die Schaltung war genau wie in der Fig. 4. In Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer mit Lichtzeiger konnte man bequem den maximalen Ausschlag des Galvanometers beobachten, wenn die Brücke im Strombauch lag.[1]) Durch diese Anordnung war es möglich, die Wellenlängen im Kupfer- und im Eisendraht zu gleicher Zeit zu messen.

1) F. Holborn, a. a. O.

Nach der Kabeltheorie ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v der Wellen in einer Doppelleitung gegeben durch:

$$v = \frac{1}{\sqrt{LK}}. \tag{4}$$

Hier ist:

$$L = L_a + 2L_i,$$

wo L_a der Anteil der Selbstinduktion ist, der vom Felde außerhalb der Drähte herrührt, und L_i der Anteil der Selbstinduktion, der vom Felde im Drahtinneren herrührt (der Faktor 2 kommt durch Verwendung der Doppelleitung hinein). Die Kapazität K und die äußere Selbstinduktion L_a der Doppelleitung sind durch bekannte Formeln:

$$K = \frac{1}{4c^2 \ln \frac{d}{r}} \quad \text{und} \quad L_a = 4 \ln \frac{d}{r}$$

gegeben, wo d den Drahtabstand, r den Drahtradius und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Setzen wir:

$$\frac{L_i}{L_a} = \eta,$$

so bekommen wir aus (4), wenn wir hier die Werte von K und L_a einsetzen:

$$v = \frac{c}{\sqrt{1+2\eta}} \approx \frac{c}{1+\eta}.$$

Es sei λ die Wellenlänge im Vakuum. Da die Wellenlängen sich wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten verhalten, so bekommen wir, indem wir die Wellenlänge im Eisendraht mit λ_{Fe} bezeichnen:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{Fe}} = 1 + \eta \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{\lambda - \lambda_{Fe}}{\lambda_{Fe}}.$$

Nun ist die Wellenlänge λ im Vakuum mit weitgehender Annäherung gleich der Wellenlänge λ_{Cu} in der aus Kupferdraht bestehenden Doppelleitung. Darum haben wir[1]):

$$\eta = \frac{L_i}{L_a} = \frac{\lambda_{Cu} - \lambda_{Fe}}{\lambda_{Fe}}. \tag{5}$$

Mißt man also λ_{Fe} und λ_{Cu}, so kann man nach (5) L_i bestimmen und mit Hilfe der Skineffektformeln daraus μ_a (vgl. oben) berechnen.

1) W. Arkadiew, Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

III. Einstellung des Endwiderstandes

Um mit der beschriebenen Apparatur das Abklingen der Energie längs der Doppelleitung zu messen, muß man zuerst die erforderliche Länge l_2 des Endsystems (System II, vgl. oben) und die Größe C der dazu parallel geschalteten Kapazität berechnen. Dazu hat Wuckel ein ziemlich umständliches und zeitraubendes graphisches Verfahren ausgearbeitet. Es wäre darum von Nutzen, geschlossene Formeln für l_2 und C zu finden. Es wurde schon erwähnt, daß man, um die Wellenreflexion am Ende der Doppelleitung zu vermeiden, sie durch einen komplexen Widerstand:

$$(6) \qquad \mathfrak{Z} = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{j\omega K}} \approx \sqrt{\frac{L}{K}}\left(1 - j\frac{R}{2\omega L}\right)$$

überbrücken muß. Wenn man an das Lechersystem I ein zweites Paralleldrahtsystem II von der Länge l_2 anfügt, dann ist nach der Kabeltheorie (vgl. auch bei Wuckel):

$$(7) \qquad \frac{J_{a_2}}{V_{a_2}} = \frac{1}{\mathfrak{Z}_2} \operatorname{Cotg} \gamma_2 l_2 = \mathfrak{G}_2,$$

wo J_{a_2} die Stromstärke und V_{a_2} die Spannung am Anfang des Systems II ist, und $\mathfrak{Z}_2$ die „Charakteristik", γ_2 die Fortpflanzungskonstante der Doppelleitung II bedeuten. Die Theorie ergibt für γ_2:

$$(8) \qquad \gamma_2 = \sqrt{(R_2 + j\omega L_2) j\omega K_2},$$

wo der untere Index 2 die Bedeutung hat, daß die entsprechenden Größen für das zweite System gelten. Wenn wir nun noch eine Kapazität C parallel zum System II einschalten, dann wird der reziproke Widerstandsoperator des Systems gleich:

$$\mathfrak{G}_2 + j\omega C.$$

Sollen die Wellenreflexionen am Ende des Systems I vermieden werden, so muß dieser reziproke Widerstandsoperator gleich $1/\mathfrak{Z}$ sein. Also:

$$(9) \qquad \mathfrak{G}_2 + j\omega C = \frac{1}{\mathfrak{Z}} \approx \sqrt{\frac{K}{L}}\left(1 + j\frac{R}{2\omega L}\right).$$

Setzen wir:

$$\mathfrak{G}_2 = \xi - j\eta,$$

dann wird aus (9):

(10) $$\xi = \sqrt{\frac{K}{L}}$$

und

(11) $$\omega C = \eta + \frac{R}{2\omega L}\sqrt{\frac{K}{L}}.$$

Wenn wir den Vektor $\mathfrak{G}_2$ in der komplexen ξ, η-Ebene für verschiedene Werte von l_2 einzeichnen, so beschreibt das Ende des Vektors $\mathfrak{G}_2$ eine Kurve, die einer Spirale ähnelt. Wir entwickeln[1]) zweckmäßig $\mathfrak{G}_2$ in eine Reihe nach Potenzen von $\gamma_2 l_2$. Es gilt bekanntlich für $\mathfrak{Cotg}\, x$ die Entwicklung:

(12) $$\mathfrak{Cotg}\, x = \frac{1}{x}\left(1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} + \frac{2x^6}{945} - \ldots\right).$$

(12) in Verbindung mit (7) gibt uns:

$$\mathfrak{G}_2 = \frac{1}{\mathfrak{Z}_2 \gamma_2 l_2} + \frac{1}{3}\frac{\gamma_2 l_2}{\mathfrak{Z}_2}\left[1 - \frac{1}{15}\gamma_2^2 l_2^2 + \frac{2}{315}\gamma_2^4 l_2^4 \ldots\right].$$

Da aus (6) und (8) sich ergibt:

$$\mathfrak{Z}_2 \gamma_2 = R_2 + j\omega L_2 \quad \text{und} \quad \frac{\gamma_2}{\mathfrak{Z}_2} = j\omega K_2,$$

so bekommen wir schließlich:

$$\mathfrak{G}_2 = \frac{1}{l_2(R_2 + j\omega L_2)} + \frac{1}{3} j\omega l_2 K_2 \left[1 - \frac{1}{15} l_2^2 (R_2 + j\omega L_2) j\omega K_2 - \frac{2}{315} l_2^4 \omega^2 K_2^2 (R_2 + j\omega L_2)^2 + \ldots\right].$$

Trennen wir hier die reellen und imaginären Teile voneinander so bekommen wir, indem wir Glieder von vierter Ordnung ab vernachlässigen:

(13) $$\xi = \frac{R_2}{l_2(R_2^2 + \omega^2 L_2^2)}$$

und

(14) $$\eta = \frac{\omega L_2}{l_2(R_2^2 + \omega^2 L_2^2)}\left[1 - \frac{1}{3} l_2^2 (1 + q^2)\omega^2 K_2 L_2\right],$$

wo $q = \frac{R_2}{\omega L_2}$ ist.

Wir können (14) noch etwas anders schreiben. Nach der Kabeltheorie ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v der Wellen längs Doppelleitungen gegeben durch:

$$v = \frac{1}{\sqrt{LK}}$$

---

1) H. Busch, Vortrag in Moskau, erscheint im Journ. d. russ. phys. chem. Gesellschaft.

oder es ist:

$$LK = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^2 \omega^2},$$

wo λ die Wellenlänge in dem betreffenden Draht bedeutet. Dann bekommen wir aus (14):

$$\eta = \frac{\omega L_2}{l_2 (R_2^2 + \omega^2 L_2^2)} \left[1 - \frac{1}{8}\left(\frac{2\pi l_2}{\lambda}\right)^2 (1 + q^2)\right]. \tag{14a}$$

Aus (10), (11) einerseits und (13), (14) andererseits bekommen wir endlich die gesuchten Formeln:

$$l_2 = \sqrt{\frac{L}{K}} \frac{R_2}{R_2^2 + \omega^2 L_2^2}, \tag{15}$$

$$C = \sqrt{\frac{K}{L}} \left[\frac{L_2}{R_2} + \frac{R}{2\omega^2 L}\right] - \frac{1}{8}\sqrt{\frac{L}{K}} \frac{R_2 K_2}{R_2^2 + \omega^2 L_2^2}, \tag{16}$$

wo in (16) nur das erste Glied L_2/R_2 ausschlaggebend ist, die beiden anderen bedeuten nur kleine Korrektionen.

Diese einfachen Näherungsformeln sind sehr genau, im schlimmsten Falle kann der Fehler nur einige Promille betragen. Trotz der großen Genauigkeit dieser Formeln ist eine exakte Vorausbestimmung von l_2 und C unmöglich wegen der Brückenverkürzung, der Zuleitungskapazitäten und anderer Gründe. Die genaue Einstellung kann nur auf experimentellem Wege geschehen. Zuerst wurden also l_2 und C nach den Formeln (15) und (16) berechnet und dementsprechend eingestellt. Dann wurde die Stromverteilung längs der Doppelleitung auf einer Strecke von 5—10 m aufgenommen (etwa 11 Meßpunkte). Im allgemeinen war diese Probekurve noch ziemlich wellig, d. h. die Wellenreflexionen am Ende der Doppelleitung wurden noch nicht vollständig vermieden. Darauf wurden nacheinander l_2 und C variiert, und nach jeder Veränderung wurde eine Probekurve aufgenommen, bis eine annähernd exponentielle Stromverteilung längs der Doppelleitung erzielt wurde. Dieses Verfahren erwies sich als außerordentlich mühsam und zeitraubend. Es war manchmal notwendig, 40—50 Probekurven aufzunehmen, um eine brauchbare Einstellung von l_2 und C zu erreichen. Darum dauerte eine einzige Messung wochenlang. Erst nach dem Hr. Prof. Busch[1]) eine neue Methode zur Einstellung von l_2 und C gefunden

1) H. Busch, a. a. O.

hatte, wurde das Arbeiten sehr erleichtert. Diese neue Methode zur Einstellung von l_2 und C besteht in folgendem: wenn die Größen l_2 und C nicht ganz richtig eingestellt sind, dann bekommen wir für die Stromverteilung längs der Doppelleitung eine Kurve, die eine deutliche Welligkeit aufweist. Dieser Kurve aber können wir zwei Daten entnehmen: a) Größe der Wellenamplitude und b) die Phase der Welle (z. B. vom Ende der Doppelleitung gerechnet). Diese neue Einstellungsmethode gestattet nun, aus diesen zwei Daten die Korrektionen δl_2 und δC zu berechnen, welche man an l_2 und C anbringen muß, um Wellenreflexionen am Ende der Doppelleitung zu vermeiden (d. h. um glatte Exponentialkurven für den Stromverlauf längs der Doppelleitung zu bekommen).

Dazu gehen wir von den bekannten Kabelgleichungen aus, die für eine von sinusförmigem Wechselstrom durchflossene Doppelleitung gelten:

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{\partial V}{\partial x} = J(R + j\omega L), \\ \frac{\partial J}{\partial x} = jV\omega K. \end{array}\right. \tag{17}$$

Dabei bedeuten R den Leitungswiderstand, L die Selbstinduktion, K die Kapazität pro Zentimeter Doppelleitung. J ist die Stromstärke, V die Spannung und x ist die Längenkoordinate vom *Ende* der Doppelleitung gerechnet. Die allgemeine Lösung dieser Gleichungen ist:

$$\left\{\begin{array}{l} J = a_1 e^{-\gamma x} + a_2 e^{+\gamma x}, \\ V = \mathfrak{Z}(-a_1 e^{-\gamma x} + a_2 e^{+\gamma x}), \end{array}\right. \tag{18}$$

Hier bedeuten $\mathfrak{Z}$ die „Charakteristik" der Doppelleitung und γ die Fortpflanzungskonstante derselben. Am Ende (für $x = 0$) werden die Drähte durch einen beliebigen Widerstand $\mathfrak{R}$ geschlossen. Setzen wir:

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{\mathfrak{R}},$$

dann erhalten wir aus (18):

$$a_1 = a_2 \frac{\mathfrak{G} - \frac{1}{\mathfrak{Z}}}{\mathfrak{G} + \frac{1}{\mathfrak{Z}}}. \tag{19}$$

Es sei weiter:

(20) $$\mathfrak{G} - \frac{1}{\mathfrak{F}} = \mathfrak{g},$$

dann erhalten wir aus (19):

$$a_1 = a_2 \frac{\mathfrak{g}}{\frac{2}{\mathfrak{F}} + \mathfrak{g}}.$$

Setzen wir weiter:

(21) $$\frac{\mathfrak{g}}{\frac{2}{\mathfrak{F}} + \mathfrak{g}} = g e^{j\vartheta},$$

so bekommen wir die Stromstärke aus (18):

$$J = a_2 (e^{\gamma x} + g e^{-\gamma x + j\vartheta}).$$

Daraus ergibt sich das Quadrat der effektiven Stromstärke, wenn $\gamma = \beta + j\alpha$ und $2\beta = \varkappa$ gesetzt werden, zu:

(22) $$\overline{J^2} = a (e^{\varkappa x} + 2g \cos(2\alpha x - \vartheta) + g^2 e^{-\varkappa x}).$$

Das ist die Stromverteilungskurve längs der Doppelleitung. Man sieht leicht, daß, wenn $\mathfrak{R} = \mathfrak{F}$ ist, $g = 0$ wird, und wir bekommen eine einfache Exponentialkurve:

$$\overline{J^2} = a \cdot e^{\varkappa x}.$$

Wenn die experimentelle Stromverteilungskurve noch etwas wellig ist, so kann man aus dieser Kurve die Größe $2g$ (Amplitude der Welle auf die Stromstärke am Ende der Doppelleitung bezogen) und ϑ (die Phase der Welle, vom Ende der Doppelleitung gerechnet) bestimmen.

Setzen wir weiter:

(23) $$\frac{1}{\mathfrak{F}} = H e^{j\delta},$$

so bekommen wir aus (21):

$$\frac{\mathfrak{g}}{2H e^{j\delta} + \mathfrak{g}} = g e^{j\vartheta};$$

daraus:

(24) $$\mathfrak{g} = 2Hg \frac{e^{j(\vartheta + \delta)}}{1 - g e^{j\vartheta}}.$$

Setzen wir:

(25) $$\mathfrak{g} = h + jk,$$

dann ergibt (24):

$$(26)\quad \begin{cases} h = \dfrac{2Hg}{1-2g\cos\vartheta+g^2}\,[\cos(\vartheta+\delta)-g\cos\delta] \\ \text{und} \\ k = \dfrac{2Hg}{1-2g\cos\vartheta+g^2}\,[\sin(\vartheta+\delta)-g\sin\delta]. \end{cases}$$

Oder, da g und δ kleine Größen sind, so können wir auch einfachere Näherungsformeln anstatt (26) benutzen, nämlich:

$$(27)\quad \begin{cases} h \approx 2Hg[\cos(\vartheta+\delta)+g\cos(2\vartheta+\delta)], \\ k \approx 2Hg[\sin(\vartheta+\delta)+g\sin(2\vartheta+\delta)]. \end{cases}$$

Nun ist unser Endwiderstand $\mathfrak{R}$ durch eine zweite Doppelleitung aus Widerstandsdraht mit dazu parallel angeschlossener Kapazität C dargestellt.

Darum erhalten wir aus (9), (20), (25):

$$(28)\quad \xi + j(\omega C - \eta) = \frac{1}{\mathfrak{Z}} + h + jk.$$

Um den richtigen Endwiderstand $\mathfrak{Z}$ am Ende der Doppelleitung zu bekommen, müssen wir die Größen ξ, C und η um solche Beträge $\delta\xi$, δC, $\delta\eta$ verkleinern [durch Variieren der Länge l_2 werden ξ und η gleichzeitig und im gleichen Sinne geändert, wie aus (13) und (14) folgt], daß h und k verschwinden.

Es muß dann sein:

$$(29)\quad \xi - \delta\xi + j(\omega C - \omega\delta C - \eta + \delta\eta) = \frac{1}{\mathfrak{Z}}.$$

Subtrahieren wir (28) von (29), so bekommen wir:

$$-\delta\xi + j(-\omega\delta C + \delta\eta) = h + jk$$

und daraus:

$$h = -\delta\xi; \quad \delta C = -\frac{1}{\omega}(k - \delta\eta).$$

Da aber:

$$\delta\xi = \frac{d\xi}{dl_2}\delta l_2 \quad \text{und} \quad \delta\eta = \frac{d\eta}{dl_2}\delta l_2,$$

so bekommen wir:

$$(30)\quad \delta l_2 = -\frac{h}{\left(\frac{d\xi}{dl_2}\right)}$$

und

$$(31)\quad \delta C = -\frac{1}{\omega}\left(k - \frac{d\eta}{dl_2}\delta l_2\right);$$

da weiter:

$$\frac{d\eta}{dl_2}\delta l_2 = \frac{\frac{d\eta}{dl_2}}{\frac{d\xi}{dl_2}} \cdot \frac{d\xi}{dl_2}\delta l_2 = -h\,\mathrm{tg}\,\varphi,$$

so bekommen wir für δC:

$$\delta C = -\frac{1}{\omega}(k + h\,\mathrm{tg}\,\varphi). \tag{32}$$

Man sieht leicht ein, daß die Größe

$$\frac{\frac{d\eta}{dl_2}}{\frac{d\xi}{dl_2}} = \mathrm{tg}\,\varphi$$

ist, wo φ der Winkel zwischen der ξ-Achse und der Spirale ξ, η (vgl. S. 1147) in dem betreffenden Punkt ist.

Aus (13) und (14a) bekommen wir noch:

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{d\xi}{dl_2} = -\dfrac{1}{L_2^2}\dfrac{R_2}{R_2^2 + \omega^2 L_2^2} \\ \text{und} \\ \mathrm{tg}\,\varphi = \dfrac{\omega L_2}{R_2}\left(1 + \dfrac{4\pi^2}{3}(1+q^2)\dfrac{l_2^2}{\lambda^2}\right), \end{array}\right. \tag{33}$$

wo $q = \dfrac{R_2}{\omega L_2}$ ist.

Da die Größen g und ϑ bestimmbar sind, so können wir aus (30) und (32) die Korrektionen δl_2 und δC berechnen.

Die neue Einstellungsmethode auf Grund dieser Formeln bewährte sich außerordentlich gut. Die Einstellung ging dabei so vor sich: Zuerst wurden die Größen l_2 und C theoretisch aus (15) und (16) berechnet und dementsprechend eingestellt. Dann wurde eine Probekurve für die Stromverteilung längs der Doppelleitung aufgenommen und aus dieser die Größen g und ϑ bestimmt. Weiter ergaben die Gleichungen (27) die Größen h und k, aus welchen schließlich unter Benutzung von (30) und (32) die Korrektionen δl_2 und δC berechnet werden konnten. Der Endwiderstand wurde dementsprechend korrigiert, und eine neue Probekurve wurde aufgenommen, die schon viel weniger wellig erschien. Um noch bessere Kurven zu erhalten, wurde das Verfahren noch einmal wiederholt, und die so entstandene Kurve zeigte im allgemeinen nur noch kaum

wahrnehmbare Spuren von Welligkeit. Die Fig. 5 zeigt drei solcher Probekurven, die am Ende der Doppelleitung aufgenommen wurden. Die Doppelleitung bestand dabei aus 0,5 mm starkem Eisendraht, und die Wellenlänge betrug 10,08 m. An jeder Kurve sind die zugehörigen Werte von l_2 und C angeschrieben.

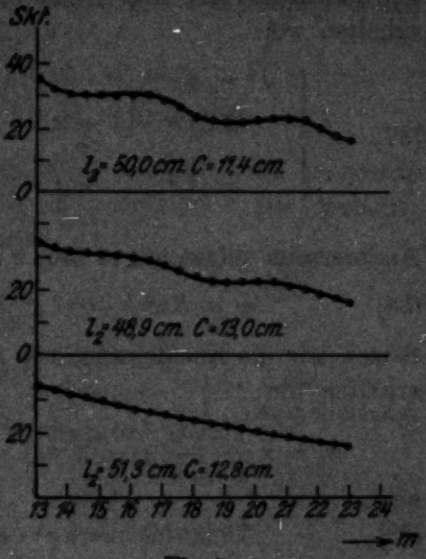


Fig. 5

Die erforderlichen Werte von l_2 stimmen gut (bis auf einige Prozente) mit den theoretisch nach (15) berechneten Werten überein. Dagegen mußte die Kapazität C wegen Zuleitungskapazitäten einen etwa 20 Proz. kleineren Wert erhalten, als nach (16) berechnet worden war.

Schließlich gestattet die Gleichung (22) noch Beantwortung der Frage, wie groß der Fehler der zu messenden Größe $\varkappa$ wird, wenn der Endwiderstand nicht die richtige Größe hat und die Stromverteilungskurve noch merkliche Wellen enthält. Da man vor der Auswertung der Kurve das Wellenglied: $2g\cos(2\alpha x - \vartheta)$ durch analytische Addition (vgl. unten) einer geeigneten Kosinusfunktion zweckmäßigerweise wegschafft, so wird der Fehler nur durch das letzte Glied in der Gleichung (22) hervorgerufen, welches bewirkt, daß sich der idealen, ansteigenden Exponentialkurve $e^{\varkappa x}$ noch eine abfallende Exponentialkurve $g^2 e^{-\varkappa x}$ überlagert, so daß der aus der Kurve ermittelte Abklingungskoeffizient $\varkappa_1$ kleiner ausfällt als der ideale Abklingungskoeffizient $\varkappa$, welcher der Ausgangsgleichung (1) und (2) zugrunde liegt. Es ist also:

$$\varkappa_1 = \varkappa(1 - \varepsilon), \tag{34}$$

wo ε eine kleine positive Größe ist. Diese läßt sich berechnen aus der Bedingung, daß die Stromverteilungskurve:

$$\overline{J^2} = A(e^{\varkappa x} + g^2 e^{-\varkappa x}) \tag{35}$$

möglichst gut approximiert werden soll durch eine Funktion:

$$y = B \cdot e^{\varkappa_1 x}. \tag{36}$$

Setzen wir in (35) $x = l_0 + \xi$, wo l_0 die Koordinate der Mitte der Meßstrecke ist, und ξ eine sehr kleine Größe bedeutet, so erhalten wir:

$$\left\{\begin{aligned} \overline{J^2} &= A e^{\varkappa l_0}\left[e^{\varkappa \xi} + g^2 e^{-2\varkappa l_0} \cdot e^{-\varkappa \xi}\right] \\ &\approx A e^{\varkappa l_0}\left[1 + \varkappa\xi + g^2 e^{-2\varkappa l_0}(1 - \varkappa\xi)\right] \\ &= A e^{\varkappa l_0}(1 + g^2 e^{-2\varkappa l_0})\left[1 + \varkappa \frac{1 - g^2 e^{-2\varkappa l_0}}{1 + g^2 e^{-2\varkappa l_0}}\xi\right]. \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Andererseits setzen wir in (36) $x = l_0 + \xi$ ein und bekommen:

$$y = B e^{\varkappa_1 l_0} \cdot e^{\varkappa_1 \xi} \approx B e^{\varkappa_1 l_0}[1 + \varkappa_1 \xi]. \tag{38}$$

Setzen wir die Koeffizienten von ξ aus (37) und (38) gleich, so erhalten wir:

$$\varkappa_1 = \varkappa \frac{1 - g^2 e^{-2\varkappa l_0}}{1 + g^2 e^{-2\varkappa l_0}} \approx \varkappa(1 - 2g^2 e^{-2\varkappa l_0}) = \varkappa(1 - \varepsilon),$$

also:

$$\varepsilon = 2g^2 \cdot e^{-2\varkappa l_0}. \tag{39}$$

IV. Messungen

Um die Meßanordnung zu prüfen, wurden zuerst einige Messungen mit unmagnetischem Draht ausgeführt. Bei solchen Drähten kann man die Abklingungskonstante $\varkappa$ aus der Gleichung (2):

$$\varkappa = R\sqrt{\frac{K}{L}}$$

leicht berechnen. K und L sind durch die Formeln:

$$K = \frac{1}{4e^2 \ln \frac{d}{r}} \quad \text{und} \quad L = 4 \ln \frac{d}{r} + 2L_i$$

gegeben, wo d den Abstand der Drähte voneinander und r den Drahtradius bedeutet. Der Wechselstromwiderstand R und die innere Selbstinduktion $2L_i$ wurden mit Hilfe der Zenneckschen Näherungsformeln[1]) berechnet:

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11. S. 1135. 1903.

$$(40)\qquad \begin{cases} R = R_g\,(0{,}997\,k_1 + 0{,}277), \\ 2L_i = \dfrac{R_g}{\omega}\,(1{,}007\,k_2 - 0{,}04); \end{cases}$$

hier ist R_g der Gleichstromwiderstand pro 1 m Doppelleitung, ω die Frequenz und:

$$k_1 = \sqrt{\frac{\omega\,\mu_m}{R_g \cdot 10^7}}; \qquad k_2 = \sqrt{\frac{\omega\,\mu_m}{R_g \cdot 10^7}}.$$

Als Drahtmaterial wurde Konstantan gewählt, und es wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 489$ cm gearbeitet. Die genauen Daten des Lechersystems waren:

Drahtabstand: $d = 2$ cm.
Drahtradius: $r = 0{,}0235$ cm.
Gleichstromwiderstand: $R_g = 5{,}232\ \Omega$
Selbstinduktion $L = 1{,}814 \cdot 10^{-6}$ Henry
Kapazität: $K = 6{,}250 \cdot 10^{-13}$ Farad
} für 1 m Doppelleitung.

Daraus ergibt sich:

$$R = 15{,}61\ \Omega \quad \text{und} \quad \varkappa = 0{,}0002897.$$

Andererseits wurde $\varkappa$ dreimal experimentell unter gleichen Bedingungen gemessen, und es ergab sich:

beobachtet	F
0,0002893	− 0,14 Proz.
0,0002887	− 0,34 „
0,0002905	+ 0,27 „

wo F die prozentuale Abweichung vom theoretisch gerechneten Werte von $\varkappa$ bedeutet.

Man sieht, daß man jetzt die Abklingungskonstante $\varkappa$ und damit den Wechselstromwiderstand R der Drähte aus einer einzigen Stromverteilungskurve mit einem Fehler von weniger als 0,5 Proz. messen kann. Eine für Konstantandraht aufgenommene Stromverteilungskurve ist in der Fig. 6 abgebildet und enthält etwa nur 1 Proz. Welligkeit. Dabei bezeichne ich mit „Welligkeit" das Verhältnis der Wellenamplitude zum Galvanometerausschlag am Anfang der Meßstrecke.

Die Auswertung der experimentell erhaltenen Kurven geschah so wie bei Wuckel rechnerisch nach der Methode

der kleinsten Quadrate.[1]) Die Frage, inwieweit die noch vorhandene geringe Welligkeit der Stromverteilungskurven die Abklingungskonstante $\varkappa$ fälschen kann, beantwortet die Gleichung (39). Es ergab sich, daß auch bei den Kurven mit größter Welligkeit, d. h. etwa 2 Proz., die notwendige Korrektion von $\varkappa$ weniger als 1 Promille betrug, also weit unter der Meßgenauigkeit blieb. Die auf der Seite 1153 erwähnte Glättung der Kurven durch analytische Addition einer passend gewählten

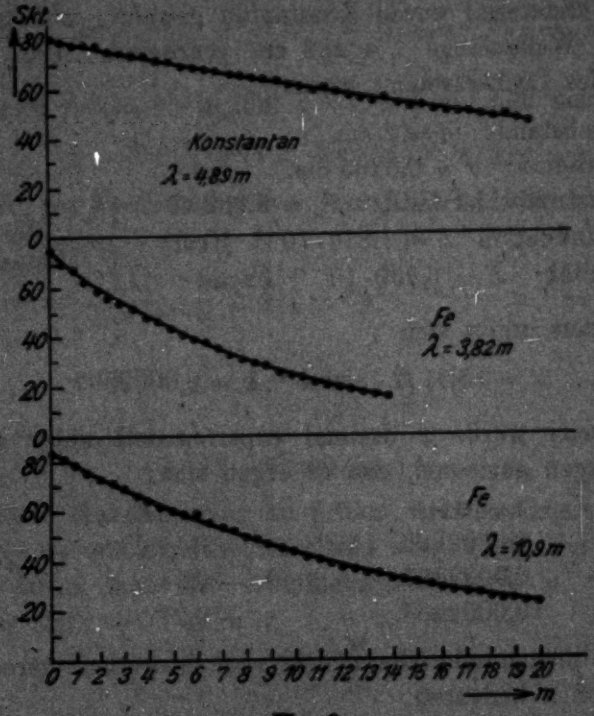


Fig. 6

cos-Funktion ist auch von geringem Einfluß auf die Größe $\varkappa$ (weniger als 1 Promille).

Nachdem die Kontrollversuche mit Konstantandraht gezeigt hatten, daß die ganze Anordnung keine prinzipiellen Fehler besaß, wurden die Messungen mit Eisendraht ausgeführt.

Als Drahtmaterial wurde reines, ungeglühtes Elektrolyt-

1) G. Wuckel, a. a. O. S. 453 und Kohlrausch, „Lehrbuch der Prakt. Phys." 12. Aufl. S. 16 ff.

eisen (von Heraeus-Hanau) benutzt. Die genauen Daten der Doppelleitung waren:

Drahtabstand: $d = 2$ cm.

Drahtdurchmesser: $2r = 0{,}050$ cm.

Gleichstromwiderstand: $R_g = 1{,}000$ bei $18{,}1°$ C
Äußere Selbstinduktion: $L_a = 1{,}753 \cdot 10^{-6}$ Henry
} pro 1 m Doppelleitung

Aus der Stromverteilung längs des Drahtes wurde hier $\varkappa$ bestimmt, und aus der Wellenmessung im Eisen- und Kupferdraht, wie oben erwähnt, wurde die Größe:

$$\eta = \frac{L_i}{L_a} = \frac{\lambda_{Cu} - \lambda_{Fe}}{\lambda_{Fe}} \tag{41}$$

bestimmt. Dann folgt aus (2):

$$\varkappa = R\sqrt{\frac{K}{L_a(1+2\eta)}},$$

und wenn wir die Werte für K und L_a einsetzen, so bekommen wir eine einfache Formel für den Wechselstromwiderstand R (für 1 cm Doppelleitung):

$$R = 120\varkappa \ln\frac{d}{r}\sqrt{1+2\eta} \approx 120\varkappa \ln\frac{d}{r}(1+\eta).$$

Weiter erhalten wir direkt $2L_i$ aus dem gemessenen Wert von η und Gleichung (41). Setzt man R und $2L_i$ in die Zenneckschen Formeln (40) ein, so bekommt man die gesuchten Werte von $\mu_\varkappa$ und μ_a.

Wegen der großen Temperaturabhängigkeit des Gleichstromwiderstandes bei Eisendraht mußte die Temperatur bei jeder Messung bestimmt werden, um R_g entsprechend zu korrigieren. Die Methode arbeitete so genau, daß Temperaturunterschiede von etwa 1—2 Grad schon deutlich bemerkbar waren.

Zunächst wurde die Frage untersucht, ob und in welchem Maße die gefundenen Werte von $\varkappa$ und damit von $\mu_\varkappa$ von der Amplitude des magnetischen Feldes abhängen. Dazu wurde eine Stromverteilungskurve (bei $\lambda = 432$ cm) in zwei Teile zerlegt und $\varkappa$ aus beiden Hälften der Kurve bestimmt. Wenn eine Abhängigkeit von $\varkappa$ vom Felde existierte, müßte die Größe $\varkappa$ aus dem ersten Teile der Kurve, wo die Stromstärke (also auch das Feld) groß ist, anders ausfallen, als aus dem

zweiten Teil der Kurve, wo die Stromstärke geringer ist. Es ergab sich aber innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze von etwa $^1/_2$ Proz. der gleiche Wert von $\varkappa$. Dabei betrug die mit besonderem Thermoelement (vgl. S. 1140, Fig. 2) gemessene Stromamplitude am Anfang der Meßstrecke 28,3 mA, die Amplitude des Magnetfeldes (auf der Oberfläche des Drahtes) somit 0,226 Gauss. Daraus berechnet sich mittels des gemessenen Abklingungskoeffizienten $\varkappa$ für die erste Hälfte der Meßstrecke eine mittlere Feldamplitude von 0,187 Gauss, für die zweite Hälfte 0,125 Gauss. Innerhalb dieses Bereiches von H ist also $\mu_\varkappa$ sicher bis auf 1 Proz. konstant, und es hat einen Sinn, von $\mu_\varkappa$ als einer nur von der Frequenz abhängigen Materialkonstanten zu sprechen.

Fig. 6 stellt zwei für Eisendraht aufgenommene Kurven ($\lambda = 3{,}82$ m, $\lambda = 10{,}9$ m) dar. Die Meßstrecke betrug im allgemeinen 20 m, nur bei kürzeren Wellen wurden wegen des starken Abklingens der Stromstärke längs der Drähte kürzere Meßstrecken verwandt. Die Ausschläge des mit dem bewegten Thermoelement verbundenen Galvanometers, welche proportional dem mittleren Quadrate der Stromstärke in der Doppelleitung sind, wurden jede 50 cm abgelesen, so daß auf eine Meßkurve etwa 41 Punkte fielen. Die gewonnenen Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

λ in cm	$\varkappa$	η	$\mu_\varkappa$	μ_η	H_0
321	0,001278	0,028	81,2	56	0,214
382	0,001122	0,027	74,2	48	0,241
434	0,001080	0,038	79,8	76	0,226
471	0,001028	0,041	78,8	82	0,231
488	0,001006	0,041	78,3	79	0,217
535	0,0009320	0,0406	73,5	70	0,232
597	0,0008845	0,0380	73,4	55	0,248
646	0,0008368	0,0376	70,9	50	0,250
697	0,0008080	0,0466	72,7	71	0,247
788	0,0007795	0,0468	75,8	62	0,249
861	0,0007668	0,0487	80,4	51	0,213
899	0,0007821	0,0514	77,5	67	0,256
902	0,0007298	0,0514	77,2	67	0,205
957	0,0007006	0,0540	75,9	70	0,228
1008	0,0006887	0,0588	77,2	65	0,205
1091	0,0006519	0,0590	75,6	72	0,208

Hier ist $\varkappa$ auf die Temperatur 18,1° C reduziert; H_0 bedeutet die Feldamplitude am Anfang der Meßstrecke. Die Fig. 7

gibt die Resultate in graphischer Darstellung. Hier sind die gewonnenen Kurven für μ_w, μ_k und $\varkappa$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ abgebildet. Zum Vergleich ist die von Kartschagin[1]) im gleichen Wellenbereich für μ_w erhaltene Kurve punktiert mit eingezeichnet. Wie man sieht, sind die Abweichungen sehr groß. Der Unterschied dürfte sich erklären durch die Verschiedenheit des verwandten Drahtmaterials.

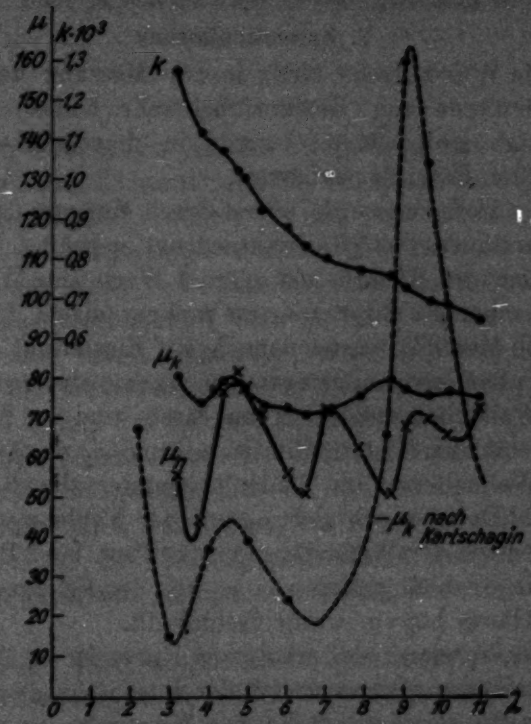


Fig. 7

(Ungeglühtes Elektrolyteisen in der vorliegenden Arbeit und schwedisches, geglühtes Schmiedeeisen bei Kartschagin). Es ist aber bemerkenswert, daß die von Kartschagin beobachteten Maxima von μ_w auch bei den hier gemessenen Kurven zwar schwächer, aber doch deutlich hervortreten. Wie oben schon erwähnt wurde, beträgt die Meßgenauigkeit von $\varkappa$ etwa $^1/_2$ Proz., d. h. der Fehler von μ_w wird etwa 1 Proz. sein wegen

1) W. Kartschagin, a. a. O.

der quadratischen Abhängigkeit des μ_m von s. Dagegen ist die Meßgenauigkeit von μ_m wegen der Kleinheit der Größe $\lambda_{Cu} - \lambda_{Fe}$ viel geringer. Bei kurzen Wellen wird μ_m mit einem Fehler von 14 Proz. behaftet sein, dagegen bei langen Wellen, wo die Größe $\lambda_{Cu} - \lambda_{Fe}$ beträchtlich wächst, wird der Fehler nur 3 Proz. betragen. Trotz dieser geringen Genauigkeit sind Maxima und Minima doch sicher feststellbar.

V. Zusammenfassung

1. Die Wuckelsche Methode zur Messung der Wechselstromwiderstände von Drähten bei sehr hohen Frequenzen (Wellenlänge einige Meter) wurde in theoretischer und experimenteller Hinsicht verbessert.

2. Die Methode wurde zuerst durch Messung des Wechselstromwiderstandes von Konstantandraht geprüft. Es ergaben sich die von der Theorie geforderten Werte des Widerstandes innerhalb einer Fehlergrenze von weniger als $^1/_2$ Proz.

3. Die Methode wurde danach auf Eisendraht angewandt, und es wurden aus dem gemessenen Wechselstromwiderstand R und der Wellenlängendifferenz im Eisen- und im Kupferdraht die magnetischen Permeabilitäten μ_m und μ_s in Abhängigkeit von der Wellenlänge (im Wellenlängenintervalle 3,2—10,9 m) berechnet. Dabei ergab sich μ_s mit der Fehlergrenze 1 Proz. und μ_m je nach der Wellenlänge mit 14 Proz. bis 3 Proz. Fehler.

4. Die Unabhängigkeit von μ_m von der Feldamplitude, die etwa 0,2 Gauss betrug, wurde festgestellt.

5. Der Vergleich der erhaltenen Kurve für μ_m als Funktion der Wellenlänge aufgetragen mit der entsprechenden Kurve von Kartschagin zeigte, daß die von Kartschagin gefundenen Maxima von μ_m zwar viel schwächer, aber doch deutlich hervortreten.

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Jena von 1924 bis 1927 ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. H. Busch für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde freundliche Unterstützung und Förderung derselben herzlichst zu danken. Ferner danke ich Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien herzlichst für sein stetes Interesse am Fortgange der Arbeit.

(Eingegangen 4. Juni 1927)

4. Die Hyperfeinstruktur der Terme des Cadmiumspektrums; von Annelise Schrammen

(Hierzu Tafel IX)

1. Einleitung

Bekanntlich lassen sich die Frequenzen, die das Spektrum eines chemischen Elements enthält, zurückführen auf die Differenzen einer Anzahl „Terme", die als quantenmäßige Energiestufen des Atoms gedeutet werden. Ein Term ist durch drei Quantenzahlen n, k, j charakterisiert. Da im allgemeinen die verschiedenen Werten von j, aber gleichen Werten von n und k entsprechenden Terme nicht sehr verschieden sind, nennt man die durch die Verschiedenheit von j bewirkte Aufspaltung der Terme und damit der Linien „Feinstruktur".

Darüber hinaus ist aber bei einzelnen Spektren eine weitergehende Aufspaltung der Linien gefunden worden; d. h. es wurde beobachtet, daß Linien, die zwei bestimmten Anfangs- und Endwerten der *drei* Quantenzahlen entsprechen, noch immer aus mehreren Komponenten (Hauptlinie mit Trabanten) bestehen.[1])

Trotz der sehr zahlreichen und umfangreichen experimentellen Untersuchungen über diese Hyperfeinstruktur [Literaturverzeichnisse vgl. (2) und (3)] ist die Frage noch nicht völlig geklärt, ob die Hyperfeinstruktur der *Linien* sich zurückführen läßt auf eine Hyperfeinstruktur der *Terme*. Zwar haben Joos (4) und unabhängig Ruark und Chenault (5, 6) einzelne Liniengebilde in dieser Weise zerlegt, doch ist das Material noch

1) Zur Nomenklatur sei auf den Vorschlag von Joos (3) hingewiesen, die bisher synonym gebrauchten Worte Trabant und Satellit so zu verwenden, daß Trabant für durch Hyperfeinstruktur, Satellit für durch Feinstruktur hervorgebrachte, eng benachbarte Linien gebraucht wird. Die Bezeichnung der Terme ist den Vorschlägen von Russell und Saunders (1) entsprechend durchgeführt.

spärlich und bei einigen Gebilden mit zahlreichen Trabanten (Quecksilberlinien) der Zufall nicht ausgeschlossen.

Der Zweck dieser Arbeit ist, die Linien *eines* Spektrums mit relativ einfacher Hyperfeinstruktur so weit durchzumessen, daß man eine eindeutige Antwort auf die Frage geben kann, ob die Energiedifferenzen zwischen den Teilniveaus eines Termes in allen durch Kombination mit anderen Termen hervorgerufenen Linien wiederkehren.

Als ein geeignetes Spektrum erwies sich das des Cadmiums, das sich gegenüber dem am meisten untersuchten Quecksilber durch eine viel einfachere Hyperfeinstruktur auszeichnet.

2. Spektroskopische Apparatur

a) Quarzlummerplatte

Dispersionsgebiet und Auflösungsvermögen

Da die zu untersuchenden Linien zum größten Teil im ultravioletten Spektralgebiet liegen, kam als hochauflösender Spektralapparat nur die Lummer–Gehrckeplatte aus Quarz in Betracht, die hier allen anderen Spektralapparaten weit überlegen ist.

Es standen uns zwei ausgezeichnete, von der Firma Carl Zeiss hergestellte Quarzlummerplatten zur Verfügung, deren Dispersionsrichtung gekreuzt wurde mit der eines grobzerlegenden Prismenspektrographen.

Ihre Länge betrug 14,5 cm, die Breite 2 cm, die Dicke 4,81 mm. Sie waren aus zwei verschiedenen Quarzplatten vierfacher Größe geschnitten.

Sie befanden sich zur Erzeugung konstanter Temperatur in einem doppelwandigen Kasten, dessen Zwischenräume mit Wasser gefüllt waren. An bekannten Linien wurden sie auf das Vorhandensein von Geistern geprüft. Die rote Cadmiumlinie erwies sich als durchaus einfach. Quecksilber $\lambda = 5461$ ÅE. zeigte auf den schärfsten Aufnahmen außer der auch sonst gefundenen Struktur [zusammengestellt in (3), S. 223], von der die fünf engen, die Hauptlinie bildenden Trabanten allerdings nicht aufgelöst werden konnten, einen schwachen Trabanten bei $-0{,}142$ ÅE. oder $+0{,}113$ ÅE. Vielleicht ist dieser Trabant mit dem von H. Lunelund (7) mit einer Aufspaltung von $-0{,}141$ ÅE. angegebenen identisch. Von diesem Wert müssen

allerdings, weil Lunelund einen anderen Bezugspunkt gewählt hat, 0,013 ÅE. abgezogen werden.

Zur Prüfung der Güte der Platten im ultravioletten Gebiet standen nur die Messungen der Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE. zur Verfügung. Das Resultat war eine vollkommene Übereinstimmung mit der von Wood (8) veröffentlichten Struktur [sie wird an anderer Stelle (S. 1185) eingehender diskutiert werden]. Beide Platten arbeiten also, was Geister anbetrifft, einwandfrei.

Die optische Achse der Quarzlummerplatte und des aufgesprengten Einfallsprisma lag in der Plattenoberfläche, senkrecht zur langen Kante der Platte, damit die verschieden geneigten Strahlen stets senkrecht auf der optischen Achse des Quarzes stehen.

Das Dispersionsgebiet der Lummerplatte ist so klein, daß eine eindeutige Zuordnung der Trabanten mit Hilfe *einer* Platte meist nicht möglich ist. Bei größeren Aufspaltungen kann der Abstand eines Trabanten ein Vielfaches des Dispersionsgebiets betragen; außerdem bleibt bei jedem Trabanten die Zuordnung zur nächst höheren oder nächst niedrigeren Ordnung offen. Die Entscheidung ist durch Kreuzen zweier Lummerplatten verschiedener Dicke, d. h. verschiedener Dispersionsgebiete, zu treffen. Wenn das Kreuzen wegen benachbarter Linien oder zu geringer Lichtstärke nicht möglich ist, müssen die Strukturen mit beiden Platten nacheinander untersucht werden. In den allermeisten Fällen ist auch dann eine eindeutige Zuordnung möglich.

Leider waren die beiden zur Verfügung stehenden Quarzplatten gleich dick. Bei den sichtbaren Cadmiumlinien beträgt die Aufspaltung, die mit Glasplatten verschiedener Dicke nachgeprüft wurde, immer nur einen Bruchteil des Dispersionsgebietes. Bei den unbekannten Linien im Ultravioletten blieb zunächst, wie oben erwähnt, die Zuordnung der Trabanten unsicher. Es zeigte sich aber, daß eine widerspruchsfreie Deutung der Strukturen als durch Struktur der *Terme* verursacht möglich war, wenn man die Trabanten immer der zunächst liegenden Hauptlinie zuordnete.[1])

1) Überdies wurde diese Zuordnung durch die im Laufe dieser Arbeit erschienene Abhandlung von Mac Nair (15) bestätigt, der die meisten Linien mit zwei Quarzplatten verschiedener Dicke gemessen hat.

Das Dispersionsgebiet der Lummerplatte ist:

$$(1) \qquad \Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2D} \cdot \frac{\sqrt{n^2-1}}{\left(n^2-1-n\cdot\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)}$$

oder

$$(2) \qquad \Delta\nu = \frac{1}{2D} \cdot \frac{\sqrt{n^2-1}}{\left(n^2-1-n\cdot\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)}.$$

λ = Wellenlänge der betreffenden Linie;

$\nu = \frac{1}{\lambda}$;

n = Brechungsexponent des Quarzes für die Wellenlänge λ;

n_ω = Brechungsexponent für den ordentlichen Strahl;

n_ε = Brechungsexponent für den außerordentlichen Strahl;

D = Dicke der Lummerplatte.

Da das Dispersionsgebiet für alle Quarzplatten bis auf den Faktor $1/2D$ die gleiche Größe hat, sei hier eine Tabelle für $2D\cdot\Delta\lambda$ und $2D\cdot\Delta\nu$ angegeben, gültig für n_ε. Es wurden n_ε und $dn_\varepsilon/d\lambda$ für die angegebenen Wellenlängen mittels der dreikonstantigen (Hartmannschen) Dispersionsformel

$$n = n_0 + \frac{c}{\lambda - \lambda_0}$$

berechnet.

Tabelle 1

λ	$2D\cdot\Delta\lambda$	$2D\cdot\Delta\nu$
6500	0,348	0,824
6000	0,295	0,821
5500	0,246	0,816
5000	0,202	0,809
4500	0,162	0,800
4000	$0{,}125_6$	0,786
3500	$0{,}093_8$	0,763
3000	$0{,}065_9$	0,729
2500	$0{,}042_6$	0,682

Beim Gebrauch der Tab. 1 ist $\Delta\lambda$ in ÅE., $\Delta\nu$ in cm^{-1} und D in cm einzusetzen. Die Tabelle gilt also für eine Platte von $D = 5$ mm; für eine beliebige Platte sind die angegebenen Werte durch $2D$ zu dividieren.

Das *Auflösungsvermögen* eines Spektralapparates ist definiert als $A = \frac{\lambda}{d\lambda}$, wo $d\lambda$ den kleinsten bei der Wellenlänge λ trennbaren Wellenlängenbereich bedeutet. Da der Weguntersehied $\gamma = k \cdot \lambda$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden interferierenden Strahlen konstant ist, so ist $\frac{\lambda}{d\lambda} = -\frac{k}{dk}$; hier ist k die Ordnungszahl und dk der Bruchteil des Ordnungsabstandes, um den zwei um $d\lambda$ verschiedene Wellenlängen voneinander entfernt sind.

Für N gleich starke Strahlen ist die Intensitätsverteilung einer unendlich schmalen Spektrallinie im Interferenzbilde:

$$J(k) = \frac{1}{N^2} \frac{\sin^2 \pi k N}{\sin^2 \pi k}. \tag{3}$$

k = Bruchteil des Abstandes zwischen zwei Ordnungen. Für $k = 0$ ist $J(k) = 1$.

Man erhält bekanntlich für das Auflösungsvermögen eine einfache mathematische Beziehung, die auch physikalisch berechtigt ist, wenn man ansetzt: Zwei Linien sind dann getrennt, wenn das durch $k = \frac{1}{N}$ gekennzeichnete erste Minimum der einen Linie mit dem Maximum der zweiten Linie zusammenfällt. Daraus folgt der Wert des Auflösungsvermögens zu $A = \frac{\lambda}{d\lambda} = N \cdot k$. Die bei der Überlagerung der beiden Intensitätsverteilungen an der Stelle $k = \frac{1}{2N}$ entstehende Einsattlung von 19 Proz. ist eben noch okular und photographisch zu erkennen. Die Intensität jeder einzelnen Linie an dieser Stelle beträgt 40,5 Proz. des Maximalwertes.

Bei der Lummerplatte treten an die Stelle von N gleich starken Strahlen N Strahlen, von denen jeder gegen den vorhergehenden um den Faktor ρ^2 geschwächt ist (ρ = Reflexionskoeffizient). Es soll daher nach einem Vorschlag von G. Hansen [(3) S. 200] auch hier das Auflösungsvermögen dadurch definiert werden, daß die Einsattlung zwischen zwei gleich starken Linien 19 Proz. des Maximalwertes I^* beträgt, der aus der Summe der Intensitätsverteilungen beider Linien berechnet wird.

Die Intensitätsverteilung für N Strahlen, deren Intensität nach dem oben angegebenen Gesetz abnimmt, hat die Form:

$$(4) \qquad I_\varrho(k) = \frac{1 + 4\frac{\varrho^N}{(1-\varrho^N)^2} \cdot \sin^2(\pi k N)}{1 + 4\frac{\varrho}{(1-\varrho)^2}\sin^2 \pi k}.$$

Es ist wieder für $k = 0$: $I_\varrho = 1$. Für $\varrho = 1$ geht I_ϱ in I über. I_ϱ fällt mit abnehmendem ϱ immer weniger steil ab, das Auflösungsvermögen wird also verkleinert. Überdies ist zu beachten, daß die Intensität I_ϱ im Minimum nicht verschwindet; an der Stelle $k = 1/N$ ist für $\varrho = 0{,}91$ die Intensität $I_\varrho = 0{,}07$, für $\varrho = 0{,}79$ ist $I_\varrho = 0{,}39$.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß für den Wert k_ϱ, für den die Intensität $I_\varrho = 0{,}405\, I^*$ beträgt, die Beziehung gilt

$$(5) \qquad I_\varrho(k\varrho) = 0{,}405\, I^* = 0{,}405\,[1 + I_\varrho(2k_\varrho)].$$

Man erkennt, daß $k_\varrho = \frac{1}{2N_e}$ *der* Bruchteil des Ordnungsabstandes ist, bei dem für N_e gleich starke Strahlen die Intensität auf 40,5 Proz. des Maximalwertes gesunken sein würde. Wir bezeichnen N_e als effektive Strahlenzahl. Das Auflösungsvermögen bei der Lummerplatte wird also $A = \frac{\lambda}{d\lambda} = N_e \cdot k$.

Diese Definition des Auflösungsvermögens gestattet, für die Lummerplatte zahlenmäßig anzugeben, wie A abhängt vom Austrittswinkel ε und von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes. A ist wegen des größeren Reflexionsvermögens der Platte bedeutend größer für Strahlen, bei denen der elektrische Vektor $\mathfrak{E}$ in der Plattenoberfläche schwingt (bei Quarz der außerordentliche Strahl) als bei Strahlen, bei denen $\mathfrak{E}$ in einer zur Plattenoberfläche senkrechten Ebene schwingt (ordentlicher Strahl).

Die Rechnung ergibt bei den in dieser Arbeit verwandten Platten für $\lambda = 3261$ folgende Resultate:

Zahl der interferierenden Strahlen $N = 18$;

$$(6) \qquad \text{Ordnungszahl } k = \frac{2D}{\lambda}\sqrt{n^2 - 1} = 3{,}5 \cdot 10^4;$$

Austrittswinkel $\varepsilon = 1{,}7^\circ$ (7. Ordnung).

Für den außerordentlichen Strahl:

$$N_e = 17{,}5; \qquad A = 610000;$$

kleinster trennbarer Wellenlängenbereich

$$d\lambda_r = 5{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{ÅE}.$$

Für den ordentlichen Strahl:

$$N_o = 12{,}5;\quad A = 440000;\quad d\lambda_o = 7{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{ÅE}.$$

Dieser Wert des Auflösungsvermögens wird nur erreicht für zwei gleich starke homogene Linien. Der Bruchteil des Dispersionsgebietes, der noch aufgelöst wird, bleibt bei abnehmender Wellenlänge in erster Näherung derselbe. Der kleinste trennbare Wellenlängenbereich nimmt proportional λ^2 ab, das Auflösungsvermögen also proportional $1/\lambda$ zu.

b) Grobzerlegung

Die Grobzerlegung geschah mit Prismenspektrographen, deren Dispersionsrichtung gekreuzt war mit der Dispersion der Lummerplatte; im sichtbaren Gebiet mit einem Glasspektrographen mit zwei Prismen konstanter Ablenkung; Kollimator 40 cm, Kamera 65 cm Brennweite. Im Ultravioletten bewährte sich der „Chemikerspektrograph" von Zeiss sehr gut. Er hat zwei Quarzflußspatachromate von 40 cm Brennweite und 2 cm Durchmesser und ein Cornuprisma, zu dem im Laufe der Untersuchung ein zweites hinzugefügt wurde. Die Dispersion betrug mit beiden Prismen 46 ÅE/mm bei $\lambda = 3500$ ÅE. und 14 ÅE/mm bei $\lambda = 2600$ ÅE. Sie reichte zur Trennung eines Teiles der engen Cadmiumtripletts $m^3P_1 - n^3D_2$ nicht aus; bei anderen Linien mußte mit sehr engem Spalt gearbeitet werden.

Man wird im allgemeinen den Spektrographenspalt so breit wählen, wie es die Dispersion des vorzerlegenden Spektralapparates erlaubt (vgl. S. 1171).

Aus diesem Grunde sind die sonst gebräuchlichen Quarzspektrographen mit nicht achromatischen Linsen und infolgedessen schräger Kassette hier nicht brauchbar, denn es würde bei ihnen immer nur ein Bruchteil der Breite des (bei Einschaltung der Lummerplatte von Interferenzstreifen durchzogenen) Spaltbildes scharf werden.

Die Anordnung für das sichtbare Gebiet geschah in der üblichen Art. Die Lichtquelle wurde auf den Spalt des Kolli-

matora abgebildet; die übrigen Instrumente folgten in der Reihenfolge: Prismen, Nicol, Lummerplatte, Kamera (Fig. 1).[1])

Der Winkel des Einfallsprisma der Lummerplatte war so geschnitten, daß bei horizontaler Lage der Platte die Quecksilberlinie $\lambda = 5461$ ÅE. ihre maximale Helligkeit besaß. Kurzwelligere Strahlen wurden an der Plattenoberfläche total reflektiert, von langwelligeren Strahlen gingen nur noch höhere Ordnungen hindurch. Der richtige Einfallswinkel für beliebige Wellenlängen wurde durch Neigen der Platte erreicht.

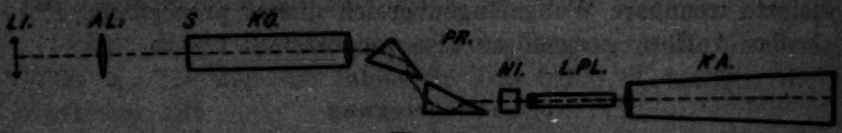


Fig. 1

Im Ultravioletten erforderten die besonderen Eigenschaften der Quarzplatte und der Bau der vorhandenen Apparate eine andere Anordnung. Sie benötigt bei großer Lichtstärke ein Minimum an optischen Instrumenten und gestattet, den von Zeiss gebauten „Chemikerspektrographen" mit ganz geringfügigen Änderungen als Lummerplatten-Spektrographen zu verwenden.

Bei den bisherigen Untersuchungen von Hyperfeinstrukturen im Ultravioletten stand die Quarzplatte unmittelbar an der Lichtquelle. Das Interferenzsystem wurde mit einem Achromaten auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet. Der Achromat wird erspart bei einer Anordnung der Platte innerhalb des Spektrographen; an seine Stelle tritt dann das Kameraobjektiv.

Die Lichtquelle wurde ohne Kondensor vor den Spalt gestellt. Eine Abbildung auf den Spalt ist insofern ungünstig, als jeder Fleck auf der Lampe (Metalltropfen u. dgl.) im Interferenzbilde wiederkehren würde.

---

1) In den Figuren wurden folgende Abkürzungen verwandt:

LI	Lichtquelle.	*LPl*	Lummerplatte.
AL	Abbildungslinse.	*PR*	Prisma.
A	Achromat.	*KA*	Kamera.
KO	Kollimator.	*I*	Intensität.
S	Spektrographenspalt.	*OA*	Optische Achse.
NI	Nicol.		

Um wie im Sichtbaren die *Einfallsrichtung* der Strahlen durch Neigung der Lummerplatte zu variieren, müßte bei kurzen Wellenlängen die Neigung so groß gemacht werden, daß schon die niedrigsten Ordnungen die Lummerplatte unter einem Winkel von etwa 2° gegen die Horizontale verlassen würden. Dies ist aus einem später zu erörternden Grunde ungünstig (vgl. S. 1175). Deshalb und wegen leichterer Justierbarkeit wurde an Stelle der Lummerplatte der Kollimator geneigt. Seine Stellung wurde durch Änderung der Höhe und Drehung um eine zu seiner Längsachse senkrechte horizontale Achse so variiert, wie es einer Drehung um eine horizontale Achse durch das Einfallsprisma entspricht. Die Höhe der Lichtquelle wurde dann durch Verschiebung des Spektrographentisches so nachreguliert, daß die Objektivöffnung vollkommen mit Licht erfüllt war.

c) Polarisationsverhältnisse

Die Benutzung polarisierten Lichtes, das bei Glasplatten infolge des größeren Reflexionskoeffizienten ein höheres Auflösungsvermögen ergibt, wenn der elektrische Vektor parallel der Plattenoberfläche schwingt, ist bei Quarzplatten eine Notwendigkeit. Der ordentliche und der außerordentliche Strahl erzeugen wegen ihres verschiedenen Brechungsindex je ein selbständiges Interferenzbild, von denen das eine zu unterdrücken ist.

Wood erreichte die Trennung der beiden Bilder durch ein Wollastonsches Doppelprisma. Bei der in dieser Arbeit benutzten Anordnung hat sich ein *Luftnicol* vor der Lummerplatte als sehr zweckmäßig erwiesen.

Bei schmalem Spalt erschien, durch den Nicol verursacht, in 0,07 mm Abstand von der eigentlichen Linie noch eine zweite schwächere Linie. Okulare Beobachtung zeigte, bei weit geöffnetem Spalt, daß das Spaltbild von Interferenzstreifen durchzogen war, die in einigen Zentimeter Entfernung von der Brennebene der Kamera scharf waren. Die Streifen waren der Schnittkante des Nicols parallel und blieben es bei einer Drehung des Nicols. Das Interferenzbild entstand durch mehrfache Reflexionen in der Luftschicht des Nicols. Diese Luftschicht wirkt wie ein Perot-Fabry, dessen Luftplatte einen

spitzen Winkel mit der Achse des Spektralapparates bildet. Die Kurven gleicher Neigung werden Ellipsen, von denen jedoch wegen der Begrenztheit des Spaltes nur ein kleiner Bruchteil sichtbar wird.

Eine geringe Neigung der beiden, die Luftschicht bildenden Kalkspatoberflächen gegeneinander ist die Ursache dafür, daß die Interferenzstreifen nicht im Unendlichen liegen, und daß das von ihnen erzeugte Spaltbild nicht mit dem eigentlichen Bild der Linie zusammenfällt.

Im Lummerplattenbild machte sich das Nebenbild nicht störend bemerkbar. Bei breitem Spalt verursachte es eine 0,07 mm breite Fortsetzung jedes Interferenzstreifens der Lummerplatte. Die Maxima lagen genau an der gleichen Stelle wie im Hauptbild. Sie wurden bei starken Linien mit schwachen Trabanten benutzt zur genaueren Messung des Maximums der in diesem Falle breiten Hauptlinie. Fiel das schwächere Bild mit einer benachbarten Linie zusammen, so konnte es durch Drehen des Nicols an die andere Seite der Linie gebracht werden.

Bei sorgfältiger Justierung ist es wegen der Verschiedenheit von n_e und n_ω möglich, ganz *ohne Nicol* zu arbeiten. Nur für einen kleinen Bereich des Brechungsexponenten ist jeweils der günstige Einfallswinkel vorhanden. Dieser Bereich nimmt zu mit der Öffnung des Winkels β, unter dem sich die einfallenden Strahlen schneiden (Fig. 2a). Der Winkel wird um so kleiner, je weiter die Lichtquelle vom Spalt entfernt ist. Bei Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt wächst er mit der Größe des Bildes (Fig. 2b).

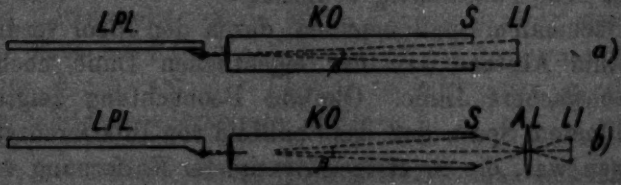


Fig. 2

Der Bereich der Wellenlängen, die in der Platte nicht totalreflektiert werden, ist für $n_e = n_\omega$ verschieden. Man hat es in der Hand, den Winkel β so klein zu wählen, daß die zu n_e und n_ω gehörenden Wellenlängengebiete sich nicht über-

decken. Wenn z. B. zu dem Winkel β ein Intervall des Brechungsexponenten zwischen 1,589 und 1,599 gehört, so entspricht das für n_e einem Wellenlängengebiet von $\lambda = 2980$ bis 2700 ÅE. und für n_ω einem Wellenlängengebiet von $\lambda = 2700$ bis 2500 ÅE.

Das Arbeiten ohne Nicol war bei schwachen Linien sehr vorteilhaft, weil dadurch die Intensität besonders im Ultravioletten stark vergrößert wurde. Die Öffnung des Nicols war zwar groß genug, um keine Abblendung entstehen zu lassen; die Schwächung der Intensität war lediglich durch die Reflexion an vier Flächen verursacht.

Sollte eine schwache Linie ohne Nicol untersucht werden, so wurde die Einstellung des Kollimators so gewählt, daß diese Linie nicht in dem Gebiet lag, wo der ordentliche und der außerordentliche Strahl aneinander grenzen. Außerdem wurde an benachbarten starken Linien geprüft, ob sie bei kräftiger Belichtung und Einfügung des Nicols in den Strahlengang nicht für beide Brechungsindizes erschienen. Nur dann konnte man ganz sicher sein, daß nicht durch den anderen Strahl ein Trabant vorgetäuscht wurde.

Im allgemeinen wurde wegen des höheren Auflösungsvermögens mit dem *außerordentlichen* Strahl gearbeitet, für den der Vektor $\mathfrak{E}$ in der Plattenoberfläche liegt.

Bei einzelnen eng nebeneinander liegenden Linien erwies sich die Benutzung des *ordentlichen* Strahles als vorteilhaft, und zwar dann, wenn für diesen die Interferenzmaxima der einen Linie zwischen die Maxima der benachbarten fielen, für n_e aber nicht (Fig. 3). Es konnte dann mit einem Spalt gearbeitet werden, der breiter war als der durch die Grobzerlegung gegebene Linienabstand. Durch Verwendung eines breiteren Spaltes wird die Genauigkeit der Messung mit dem Komparator vergrößert und die Möglichkeit einer Photometrierung gegeben.

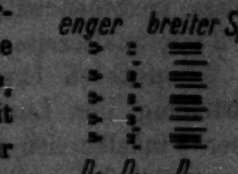


Fig. 3

d) Konvergenz der von der Lummerplatte gelieferten Interferenzstreifen

Der ordentliche Strahl hat allerdings noch den Vorzug, daß sein Brechungsindex nicht von der Richtung abhängig ist,

in der er die Lummerplatten durchläuft. Bei Verwendung des außerordentlichen Strahles ist streng darauf zu achten, daß die geometrische Achse des Spektralapparates senkrecht auf der optischen Achse der Lummerplatte steht. Drehung der Platte um 1^0 zerstört nämlich schon vollkommen die Parallelität der beiden Interferenzsysteme oberhalb und unterhalb der Platte und auch — wenn auch in geringerem Maße — der Streifen untereinander (Fig. 4, Taf. IX). Umgekehrt liefert die Parallelität der Interferenzstreifen ein empfindliches Mittel zur Prüfung der richtigen Plattenstellung.

Die Theorie der Erscheinung ist folgende[1]): Wir betrachten einen Querschnitt durch den Spalt senkrecht zu seiner Längsrichtung und seine Abbildung in der Kamerabrennebene. Für alle hierzu parallelen Schnitte gelten die gleichen Überlegungen, weil bei Fortschreiten in der Längsrichtung des Spaltes die Richtung der die Lummerplatte treffenden Strahlen sich um die optische Achse dreht, der Winkel mit der optischen Achse aber nur um Größen zweiter Ordnung verändert wird. Im allgemeinen entspricht bei der Lummerplatte einem solchen horizontalen Schnitt ein ihm paralleles Bild in der Brennebene der Kamera.

Die von der Mitte des Spaltes ausgehenden Strahlen mögen unter einem Winkel α gegen die zur optischen Achse senkrechte Ebene hindurchgehen; die von den Rändern des Spaltes ausgehenden Strahlen bilden dann mit dieser Ebene bei 2 mm Spaltbreite und 400 mm Kollimatorbrennweite einen um $9'$ größeren bzw. kleineren Winkel (Fig. 5a). Bei der Aufstellung der Lummerplatte *vor* dem Spektrographen ist dieser Winkelbereich durch das Verhältnis der Spaltbreite zur Brennweite des auf den Spalt abbildenden Achromaten bestimmt (Fig. 5b). Im übrigen gelten dort die gleichen Überlegungen.

---

1) Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde ich auf eine Abhandlung von Cl. Schaefer (9) aufmerksam, in der die allgemeine Theorie der Interferenzkurven, die von optisch anisotropen Platten geliefert werden, ausführlich diskutiert wird. An dieser Stelle soll die Erscheinung dagegen zahlenmäßig soweit behandelt werden, wie es für das vorliegende Problem der Justierung einer Quarzlummerplatte notwendig ist.

Es ist jetzt zu zeigen, daß

1. die durch die Kristalleigenschaften bedingte Änderung von n_a innerhalb dieser 18′ hinreicht, um eine merkliche Relativverschiebung der Interferenzmaxima der von den beiden Spalträndern kommenden Strahlen hervorzurufen; daß

2. $dn_a/d\alpha$ von dem Winkel α derart abhängt, daß es für $\alpha = 0$ verschwindet. Wäre dies nicht der Fall, so müßte in der Symmetrielage eine Krümmung der Streifen vorhanden sein.

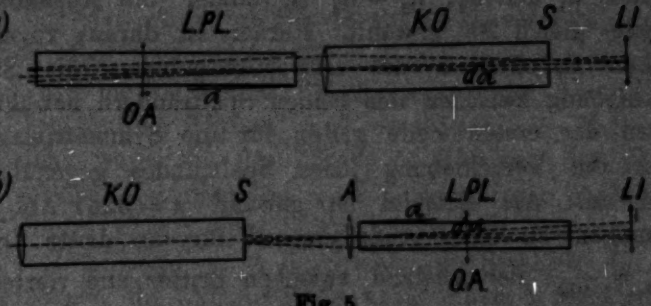


Fig. 5

Es sei n_a der Brechungsindex des außerordentlichen Strahles für einen beliebigen Winkel α. n_a ist bestimmt durch:

$$\frac{1}{n_a^2} = \frac{1}{n_e^2}\cos^2\alpha + \frac{1}{n_\omega^2}\sin^2\alpha. \tag{7}$$

Die Änderung von n_a zwischen α_1 und α_2 ist

$$n_{a_1} - n_{a_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_\omega^2} - \frac{1}{n_e^2}\right)\left(\frac{1}{n_e^2}\cos^2\alpha + \frac{1}{n_\omega^2}\sin^2\alpha\right)^{-3/2} \cdot (\sin^2\alpha_2 - \sin^2\alpha_1)$$

oder für kleine α

$$n_{a_1} - n_{a_2} = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_\omega^2} - \frac{1}{n_e^2}\right) n_e^3(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_1 - \alpha_2). \tag{8}$$

Für $\lambda = 3261$; $n_e = 1{,}5808$; $n_\omega = 1{,}5705$ ist

$$n_{a_1} - n_{a_2} = -10^{-2} \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Um die entsprechende Streifenverschiebung auf der photographischen Platte abzuleiten, gehen wir von der Grundgleichung für den Wegunterschied γ zweier aufeinander folgender Strahlen aus. Es ist

$$\gamma = h \cdot \lambda = 2D\sqrt{n^2 - \cos^2\alpha_1}, \tag{9}$$

wo ε_1 den Winkel bedeutet, den die k-te Ordnung mit der Plattenoberfläche bildet. Ändert sich der Brechungsindex bei festem λ, so ist die Folge, daß die k-te Ordnung die Lummerplatte unter einem etwas anderen Winkel ε_2 verläßt. Es ist

$$(10)\quad \begin{cases} \dfrac{k^2 \cdot \lambda^2}{4D^2} = n_1^2 - \cos^2\varepsilon_1 = n_2^2 - \cos^2\varepsilon_2 \\ n_1 - n_2 = \dfrac{1}{n_1 + n_2}(\sin^2\varepsilon_2 - \sin^2\varepsilon_1). \end{cases}$$

In der Tab. 2 ist angegeben, wie groß $n_{\alpha_1} - n_{\alpha_2}$ ist zwischen α_1 und α_2; $\alpha_1 - \alpha_2$ ist immer (mit Ausnahme der 1. Zeile) gleich 20′ gewählt. Ferner ist daraus zu ersehen, welchen Bruchteil x des Dispersionsgebietes die Streifenverschiebung zwischen den beiden Spalträndern beträgt. Die Zahlen der ersten Zeile gelten für die Symmetrielage und geben die Verschiebung jedes Spaltrandes gegenüber der Mitte an. Als Beispiel ist gewählt $\lambda = 3261$ ÅE. Nach Messungen an einer Aufnahme ist für die dritte Ordnung $\sin\varepsilon_1 = \frac{5}{400}$ der Abstand zwischen dritter und vierter Ordnung 1,1 mm.

Tabelle 2

α_1	α_2	$-(n_{\alpha_1} - n_{\alpha_2})$	x
0°	10′	$0{,}8 \cdot 10^{-7}$	0,003
20′	40′	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,04
50′	70′	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	0,09
2°	2° 20′	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	0,19

Die Streifenverschiebung in der Symmetrielage beträgt also bei 2 mm Spaltbreite 0,3 Proz. des Dispersionsgebietes nach jeder Seite, eine solche Krümmung liegt unterhalb der Meßgrenze. Eine Verschiebung um 4 Proz. des Dispersionsgebietes, die bei $\alpha = 30'$ zwischen den Rändern eintritt, ist jedoch schon sehr merklich.

Die Streifen sind auch untereinander nicht parallel, denn es ist

$$(11)\quad \sin\varepsilon_1 - \sin\varepsilon_2 = \frac{(n_1 - n_2)(n_1 + n_2)}{\sin\varepsilon_2 + \sin\varepsilon_1}.$$

Das bedeutet, daß bei gleicher Änderung des Brechungsexponenten mit wachsendem ε $\sin\varepsilon_1 - \sin\varepsilon_2$ immer kleiner wird. Das Ergebnis ist also folgendes:

Korrespondierende Ordnungen konvergieren nach der einen, sukzessive Ordnungen konvergieren nach der anderen Seite.

Es ist in Fig. 4 zu erkennen, daß dieses Resultat mit der Beobachtung übereinstimmt. Da konvergente Interferenzstreifen unbrauchbar sind, dürfen nach Tabelle 2 die Abweichungen der Platte von der symmetrischen Lage etwa 10′ nicht überschreiten; eine so genaue Justierung ist nur durch Parallelstellung der Streifen selbst möglich.

e) Justierung von Platte und Grobzerlegung

Die eben besprochene Erscheinung verbietet für Quarzplatten die im Sichtbaren übliche Anordnung der Lummerplatte hinter dem Prisma, weil sonst nur *die* Wellenlänge verwendbar wäre, die das Prisma in Richtung der Kameraachse verläßt. Ist das Bild einer Linie auf der photographischen Platte 10 mm vom Plattenmittelpunkt entfernt — bei 400 mm Brennweite —, so durchlaufen die Strahlen, die dieses Bild erzeugen, die Lummerplatte unter einem Winkel von 1,5° gegen die Normalebene zur optischen Achse, sind also nicht mehr brauchbar. Die Lummerplatte muß daher vor dem grobzerlegenden Prisma angebracht werden.

Die Folge davon ist wieder ein anderer Nachteil; die zehnte Ordnung verläßt die Platte unter einem Winkel von 2°; bei Strahlen, die das Prisma unter diesem Winkel durchsetzen, macht sich die Krümmung des Spaltbildes schon stark bemerkbar.

Dieser Mangel kann dadurch beseitigt werden, daß man die Lummerplatte so weit neigt, daß *die* Ordnungen, die gemessen werden sollen (meist die dritte bis zehnte), horizontal durch das Prisma gehen. Sie fallen dann in den Scheitel des krummen Spaltbildes (Fig. 6), und zwar muß verlangt werden, daß das für alle Wellenlängen der Fall ist. Dadurch ist die Neigung der Platte festgelegt, und der Winkel, unter dem die Strahlen in die Lummerplatte eintreten, muß durch die oben beschriebene Neigung des Kollimators variiert werden. Die *Höhe* der Lummerplatte ist so einzustellen, daß für die zu

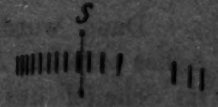


Fig. 6

messenden Ordnungen keiner der interferierenden Strahlen wegen zu geringer Größe des Prisma oder der Objektivöffnung abgeblendet wird. Es würden sonst Fehler in der Intensitätsverteilung und verringertes Auflösungsvermögen die Folgen sein. Wenn, wie es manchmal wünschenswert ist, eine große Anzahl Ordnungen verwertet werden soll, muß die Höhe der Platte so justiert werden, daß nur *eine* Seite des Interferenzbildes zur Abbildung gelangt.

Praktisch wurde also so verfahren:

Die lange Kante der Lummerplatte wurde durch Parallelstellung der beiden Streifensysteme so justiert, daß sie parallel

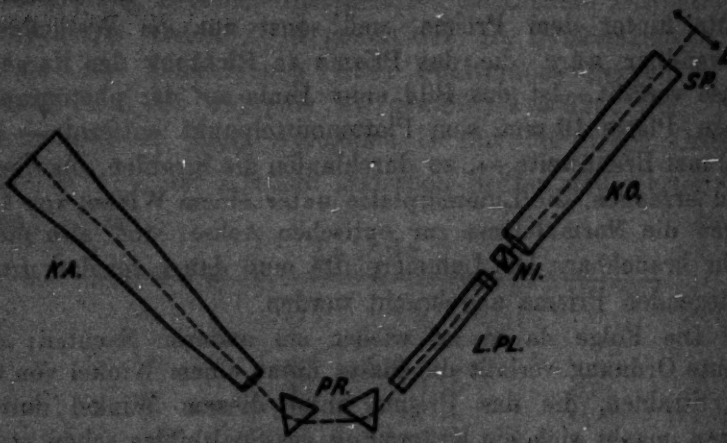


Fig. 7

zur geometrischen Achse des Apparates lag. Dabei wurde auf die horizontale Lage der optischen Achse geachtet.

Dann wurde die Platte so weit um eine zur optischen Achse parallele Achse geneigt, daß die zu messenden Ordnungen im Scheitel des Spaltbildes lagen, und so weit in der Höhe verschoben, daß keine Abblendung eintrat. Diese Justierung konnte in wenigen Minuten okular an einer sichtbaren Linie erreicht werden und blieb für alle Wellenlängen dieselbe. Die Einstellung für ultraviolette Linien geschah photographisch durch Änderung einer einzigen Variablen, der Neigung des Kollimators.

f) Temperaturempfindlichkeit

Der Wegunterschied zweier aufeinander folgender Strahlen [Gleichung (9)] ist bei festem λ eine Funktion von D und n. Geht infolge einer Temperaturänderung D in $D + dD$ und n in $n + dn$ über, so gehört zu dem Ausfallswinkel i nicht mehr die Ordnung h, sondern die Ordnung $h + dh$. Auf der photographischen Platte sind alle Ordnungen um den Bruchteil dh des Dispersionsgebietes verschoben.

Die Verschiebung einer Linie während einer Aufnahme darf nicht den Bruchteil von $\Delta\lambda$ übersteigen, auf den die Linie definiert ist, wenn nicht ihre Schärfe darunter leiden soll. Dieser Bruchteil beträgt bei scharfen Linien ungefähr den zehnten Teil des Auflösungsvermögens. Der reziproke Wert der Temperaturänderung ΔT, die eine Verschiebung der Interferenzstreifen um das Auflösungsvermögen zur Folge haben würde, soll als Temperaturempfindlichkeit E bezeichnet werden [G. Hansen (3), S. 207].

Durch Differentiation der Gleichung (9) erhält man

$$dh = \frac{\alpha \cdot n + \beta(n^2 - 1)}{\sqrt{n^2 - 1}} \cdot \frac{2D}{\lambda} \cdot dT, \tag{12}$$

wo $\alpha = \frac{dn}{dT}$ der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex und $\beta = \frac{1}{D}\frac{dD}{dT}$ der lineare Ausdehnungskoeffizient. dh gibt an, um welchen Bruchteil des Dispersionsgebietes sich die Ordnungen bei einer Temperaturänderung von dT verschieben. Für verschiedene Glassorten nimmt α sowohl positive als auch negative Werte an. Deshalb muß dort die Temperaturabhängigkeit für jede Platte besonders bestimmt werden, während bei Quarz ihr Wert bis auf den Faktor $2D$ für alle Platten derselbe ist, weshalb es nicht überflüssig ist, die Zahlen hier mitzuteilen.

Der Temperaturkoeffizient α ist eine Funktion von n und T. Die Werte von α wurden einer Arbeit von Martens (10) und einer Arbeit von Pulfrich (11) entnommen. Dort ist α angegeben für den Brechungsexponenten N gegen Vakuum und für $T = 60°$. Für $T = 20°$ ist er bei den D-Linien um $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ kleiner. Dieselbe Differenz wurde bei anderen Wellenlängen angenommen. dN/dT kann für die verlangte Genauigkeit gleich dn/dT gesetzt werden. Für den außerordentlichen

Strahl ist $\alpha = -0{,}75 \cdot 10^{-5}$ bei $\lambda = 6000$ ÅE. und wird gleich Null bei $\lambda = 2100$ ÅE. Es ist also in dem untersuchten Spektralgebiet der Einfluß von α dem Einfluß von β entgegengesetzt gerichtet, jedoch überwiegt immer die Einwirkung von β, so daß für keine Wellenlänge Temperaturunabhängigkeit besteht. Der lineare Ausdehnungskoeffizient β wurde aus den Tabellen im Landolt-Börnstein entnommen. Er ist bei $T = 20°$ senkrecht zur optischen Achse $\beta = 1{,}30 \cdot 10^{-5}$.

Aus Gleichung (12) wird die Temperaturempfindlichkeit E berechnet zu

$$E = \frac{1}{\Delta T} = A \frac{\alpha \cdot n + \beta (n^2 - 1)}{(n^2 - 1)^{3/2}} = A \cdot B. \tag{13}$$

Die Empfindlichkeit ist also dem Auflösungsvermögen A proportional. B ist nur von der Wellenlänge, aber nicht von den Plattendimensionen abhängig. In der zweiten Spalte der Tab. 3 sind die Werte von B für Wellenlängen von 5000 bis 2000 ÅE. angegeben, in der dritten Spalte ΔT für $A = 5 \cdot 10^5$. Man sieht, daß die Empfindlichkeit mit abnehmender Wellenlänge anwächst. In Spalte 3 ist noch nicht dem Umstand Rechnung getragen, daß auch A mit abnehmender Wellenlänge zunimmt.

Tabelle 3

λ	$B \cdot 10^5$	$\Delta T°$
5000	0,42	0,48
4500	0,44	0,46
4000	0,47	0,43
3500	0,52	0,39
3000	0,61	0,34
2500	0,75	0,27
2000	1,14	0,18

Die Rechnung wurde geprüft an der Linie $\lambda = 3261$ ÅE. Es ist

$$n_e = 1{,}581, \qquad \alpha_e = -0{,}54 \cdot 10^{-5}.$$

Daraus berechnet sich nach Gleichung (12) und (13)

$$dh = 0{,}26 \cdot dT \quad \text{und} \quad \Delta T = 0{,}36°.$$

Fig. 8, Taf. IX zeigt vier Aufnahmen von $\lambda = 3261$ ÅE. bei vier verschiedenen Temperaturen. Die Ausmessung mehrerer derartiger Aufnahmen ergab

$$dh = 0{,}30\, dT \quad \text{und} \quad \Delta T = 0{,}32°,$$

also eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung. Die Temperatur müßte in diesem Falle auf 0,03° konstant gehalten werden; es zeigte sich, daß die wassergefüllten Lummerplattenbehälter zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Konstanz genügten.

3. Lichtquelle

Als Lichtquelle diente die Cadmiumlampe von Heraeus. Sie wurde mit einer Quarzstufenstrahlpumpe von Hanff und Buest auf etwa 0,001 mm Hg-Druck ausgepumpt und blieb während des Betriebes dauernd mit der Pumpe verbunden. Wurde der Druck geringer, so genügte er nicht, um die Entladung aufrecht zu erhalten. Bei höherem Druck bildete sich an den Wänden des Leuchtrohres ein brauner undurchsichtiger Niederschlag von CdO. Auch wenn mit dem niedrigstmöglichen Druck gearbeitet wurde, ließ sich im Laufe des Betriebes dieser Beschlag nicht vermeiden. Er wurde ziemlich vollständig reduziert, wenn an die mit Wasserstoff gefüllte Lampe eine Gleichstromspannung von 5000 Volt gelegt wurde. Einfacher und erfolgreicher war eine Reinigung mit verdünnter Salzsäure und Chromschwefelsäure, bei der das Cadmiummetall selber sehr wenig angegriffen wurde. Trotz sorgfältigen Spülens und Trocknens wies das Spektrum der Lampe nach dem Reinigen eine Anzahl Banden auf bis herunter zu $\lambda = 3100$ ÅE. Sie verloren sich aber nach einigen Stunden Brenndauer.

Das Zünden der Lampe geschah, nachdem der notwendige Druck durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner erreicht und alles Cadmium von den Wänden des Leuchtrohres entfernt war, mit Hilfe des hochfrequenten elektrischen Wechselfeldes eines kleinen „Diathermie-Heilapparates", der sich als zu diesem Zweck ausgezeichnet geeignet erwiesen hat. Erheblich erleichtert wird die Zündung durch den Zusatz von einem Tropfen Quecksilber zu dem Cadmium. Jedoch tritt dann das Spektrum des Quecksilbers sehr stark auf und überdeckt im Ultravioletten eine Anzahl Cadmiumlinien.

Die Lampe brannte an 220 Volt mit 2,3—4,0 Amp. Bei höherer Stromstärke wurde sie sehr heiß, trotzdem die Elektroden mit fließendem Wasser gekühlt wurden, und sprang

gelegentlich an den Durchführungsstellen der Zuleitungsdrähte. Unterhalb ungefähr 2,3 Amp. erlosch die Lampe leicht; die Mindeststromstärke schwankte für verschiedene Lampen zwischen 2,0 und 2,6 Amp.; sie wurde bei Verschlechterung des Vakuums kleiner.

Bei einer Reihe von Linien trat unmittelbar nach dem Zünden starke Selbstumkehr auf, die nach dem Einbrennen der Lampe abnahm oder vollständig verschwand. Durch das Erhitzen der mit Cadmium beschlagenen Wände entsteht vor dem Zünden ein ziemlich hoher Dampfdruck, der zunächst Selbstumkehr bewirkt. Die Selbstabsorption zeigte bei allen Linien, bei denen sie auftrat, den gleichen Gang mit der Belastung der Lampe. Dagegen waren die Stromstärke, bei der sie einsetzte, und die Stärke der Selbstumkehr verschieden. Sie war bei der sehr intensiven Kombinationslinie $1^1S_0 - 2^3P_1$ nicht am ausgeprägtesten.

Stärkere Belastung und damit Erhöhung des Dampfdruckes bewirkte stets Verbreiterung der Linien und Zunahme der Selbstumkehr, geringere Belastung und Kühlen mit dem Luftstrom eines Ventilators Schärferwerden der Linien und Verringerung der Selbstumkehr.

Wurde die Entladung durch das Feld eines Stabmagneten, das so schwach war, daß sich in keinem Falle ein Zeemaneffekt bemerkbar machte, an die dem Spektrographen zu- oder abgewandte Seite des Rohres gepreßt, so war die Folge im ersten Falle verringerte, im zweiten Falle erhöhte Selbstumkehr. Der bei der Diskussion der Linienaufspaltungen benutzte Ausdruck „Entladung vorn“ und „Entladung hinten“ soll bedeuten, daß die Entladung an die Vorder- bzw. Rückwand des Rohres angedrückt wurde.

4. Die Aufnahmen und ihre Auswertung

a) Vorgang bei der Aufnahme

Nachdem der Spektralapparat in der oben beschriebenen Weise justiert war, wurde die Lichtquelle eingeschaltet und unter möglichst konstanten Temperaturverhältnissen das von der Lummerplatte entworfene Bild photographisch aufgenommen. Die Belichtungszeiten schwankten je nach der Intensität der zu untersuchenden Linien zwischen 5 Sek. und 2 Stunden.

Vorzugsweise wurden folgende *Plattensorten* benutzt:
im Roten die panchromatische Agfa-Platte,
im Grünen, für $\lambda = 5461$ bis $\lambda = 5086$ ÅE. die Hauff-Flavin-Platte und im Blauen und Ultravioletten Hauff Extrarapid und Ultrarapid und die Eisenberger Reformplatte.

Die Extrarapidplatte kommt im Ultravioletten der Ultrarapidplatte an Empfindlichkeit gleich. Extrarapid arbeitet etwas härter, dafür aber schleierfrei und wurde bei subjektiver Auswertung vorgezogen, weil es leichter ist, gegen einen *klaren* Hintergrund auf eine schwache Schwärzung einzustellen als gegen einen *verschleierten*.

Die Korngröße ist bei beiden Platten gleich und ziemlich gering. Es ist vorteilhaft, Platten mit möglichst feinem und gleichmäßig verteiltem Korn zu wählen, damit sich nicht bei der Kleinheit des von einer Kamera mit 40 cm Brennweite im Ultravioletten entworfenen Interferenzbildes die Struktur des Plattenkorns störend bemerkbar macht.

b) Subjektive Ausmessung der Trabantenabstände auf der photographischen Platte

Die Entfernung zweier Linien des Interferenzbildes wurde bestimmt als der Abstand der Orte stärkster Schwärzung auf der photographischen Platte. Ausgemessen wurden die Linien mit einem Komparator von Zeiss, der 0,001 mm abzulesen gestattete. Der Fehler in der Bestimmung des Maximums einer hinreichend scharfen einzelnen Linie betrug höchstens $\pm 0{,}005$ mm, das sind für $\lambda = 4800$ etwa $\pm 0{,}5$ Proz. des Dispersionsgebietes, für $\lambda = 2700$ etwa $\pm 0{,}6$ Proz. des Dispersionsgebietes.

λ	Fehler in			
	mm	% von $\Delta\lambda$	ÅE.	cm^{-1}
4800	$\pm 0{,}005$	$\pm 0{,}5$	$\pm 0{,}001$	$\pm 0{,}004$
2700	$\pm 0{,}005$	$\pm 0{,}6$	$\pm 0{,}0003$	$\pm 0{,}005$

Diese Fehlergrenze gilt für die Einstellung auf ein Maximum; die Differenz zweier Maxima hat den doppelten Fehlerbereich, also $\pm 0{,}01$ cm^{-1}. Durch Bildung des Mittels aus mehreren Aufnahmen wurde der wahrscheinliche Fehler auf schätzungsweise die Hälfte herabgedrückt.

Die systematischen Fehler im Trabantenabstand, die durch die Eigenschaften der Lummerplatte hervorgerufen werden können, sind von G. Hansen (12) ausführlich diskutiert worden. Sie würden einen Gang in der Größe der Abstände in Abhängigkeit von der Ordnungszahl hervorrufen. Eine derartige Erscheinung trat niemals auf.

c) Photometrierung der Aufnahmen zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse und des Schrumpfungseffektes

Liegen zwei Linien so eng beieinander, daß sich ihre Schwärzungen überlagern, so behält wohl die Einstellung auf das Maximum dieselbe Genauigkeit, aber die Stellen stärkster Schwärzung fallen nicht mehr mit dem Ort der Linie zusammen. Durch die Überdeckung der Schwärzungen werden die Maxima näher aneinander gerückt [Schrumpfungseffekt (13)]. Die Größe der Schrumpfung bei subjektiver Auswertung zu bestimmen, ist nicht möglich. Dazu ist es notwendig:

1. die Platte zu photometrieren, um die Intensitätsverteilung zu erhalten, die die photographische Platte liefert;

2. durch Zuhilfenahme des Schwärzungsgesetzes der photographischen Platte und der Photometercharakteristik die Intensitätsverteilung zu gewinnen, die die Lummerplatte als Summe der beiden Komponenten liefert;

3. diese Summe zu zerlegen in zwei Linien von der Form $y = h \cdot e^{-\frac{\ln 2}{b^2} x^2}$ (h Maximalintensität, $2b$ Halbwertsbreite). Diese Intensitätsverteilung, die durch die Dopplerbreite bestimmt ist, gilt nur bis ungefähr zu $y = \frac{h}{8}$; die Schwänze der Linien werden von der Lummerplatte verbreitert wiedergegeben. Die Halbwertsbreite muß grundsätzlich nicht für Hauptlinie und Trabanten die gleiche sein. Der Unterschied ist um so größer, je stärker die Neigung der Hauptlinie zur Umkehrung ist. Die Selbstumkehr braucht nicht so stark zu sein, daß sie eine Einsattlung hervorruft; sie kann aber genügen, um das Maximum der Linie abzuflachen. Dadurch wird der Wert, bei dem die Intensität der Linie auf die Hälfte gesunken ist, kleiner und damit die Halbwertsbreite größer.

Die Photometrierung geschah mit dem von G. Hansen (12) beschriebenen Registrierphotometer.

Auf Intensitätsmarken zur Entzerrung der Registrierkurven kann bei der Lummerplatte bis zu einem gewissen Grade verzichtet werden. Es ist nach Hansen [(3) S. 216] die spezifische Helligkeit im Interferenzbilde der Winkeldehnung $d\varepsilon/d\varphi$ umgekehrt proportional und $d\varphi/d\varepsilon$ dem Austrittswinkel ε direkt proportional (Fig. 9). Daraus folgt, daß die Intensitäten, die zu zwei gleich geschwärzten Punkten im Interferenzbild gehören, sich umgekehrt verhalten wie die Austrittswinkel ε, d. h. wie die Entfernungen von der Symmetrielinie $\varepsilon = 0$. Man hat also die zu *einer* Wellenlänge gehörenden Punkte der verschiedenen Ordnungen zu verbinden, und diese Kurven mit einer Geraden parallel zur Dispersionsrichtung der Lummerplatte zu schneiden. Die Abstände der Schnittpunkte von der Ordinatenachse verhalten sich dann umgekehrt wie die Intensitäten der zu den Kurven gehörenden Trabanten (Fig. 10).

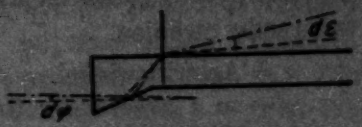


Fig. 9

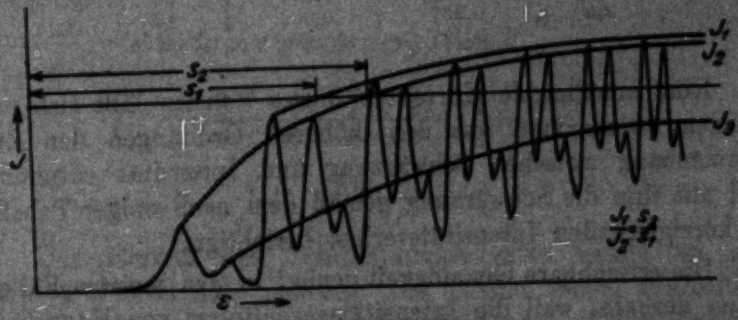


Fig. 10

Diese Beziehung kann angewendet werden zur Entzerrung der Photometerkurven und zur Intensitätsmessung. Es liefert nur bei nicht zu verschieden starken Linien genaue Resultate. Bei großen Intensitätsunterschieden schneidet die Gerade die Verbindungskurven der Maxima der schwachen Trabanten in großer Entfernung vom Nullpunkt, wo die Kurve nur noch eine schwache Steigung besitzt. Die Verbindungskurve des starken Trabanten wird dagegen nahe dem Nullpunkt geschnitten. Dort versagt unser Verfahren, weil wegen des An-

wachsens des Reflexionskoeffizienten ϱ bei kleinem ε ein größerer Teil der Intensität abgeschnitten wird, die Proportionalität zwischen ε und der spezifischen Helligkeit, die unendlich lange Platten voraussetzte, also nicht mehr besteht. Die Fehler sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Die Werte gelten für $n = 1{,}5808$ ($\lambda = 3261$) und 18 interferierende Strahlen.

ε = Austrittswinkel.

ϱ = zu ε gehörender Reflexionskoeffizient.

I/I_0 = Verhältnis der am Ende der Platte abgeschnittenen zur ursprünglichen Intensität

m = unter dem Winkel ε austretende Ordnung.

Tabelle 4

ε in °	ϱ	I/I_0	m
0,5	0,972	0,358	0,8
1,0	0,945	0,129	3
1,5	0,920	0,049	6
2,0	0,892	0,016	10
2,5	0,867	0,006	16

Eine annähernde Korrektur dieses Fehlers läßt sich anbringen, wenn man aus den höheren Ordnungen den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität entnimmt und mit ihm die Schwärzung gemäß dem nach obiger Tabelle zu korrigierenden Intensitätsverlust berichtigt.

Die erreichbare Genauigkeit genügt in den meisten Fällen schon deshalb, weil die Intensitätsverhältnisse von Hauptlinie und Trabanten mit der Belastung der Cadmiumlampe variieren. Der Gang ist immer so, daß bei niedriger Stromstärke die Intensität der Hauptlinie groß ist gegenüber der der Trabanten und daß bei wachsender Stromstärke die Trabanten stärker anwachsen. Die Ursache liegt in stärkerer Selbstabsorption der Hauptlinie.

Sehr geeignet zu solchen Intensitätsmessungen ist wegen ihrer ziemlich gleich starken Trabanten die Quecksilber-Kombinationslinie $1^1S_0 - 2^3P_1$, an der die Güte der Platten geprüft wurde. Sie wurde von der Cadmiumlampe, besonders

wenn diese neu war, ziemlich intensiv ausgestrahlt. Der Dampfdruck des Quecksilbers in der Lampe war jedoch so gering, daß die Linie vollkommen frei von Selbstumkehr war. Es sei deshalb hier eine Photometerkurve von $\lambda = 2537$ mitgeteilt, trotzdem das Dispersionsgebiet der Platten so ungünstig war, daß der fünfte von Wood (8) gemessene Trabant bis auf Bruchteile von 0,001 ÅE. mit dem ersten Trabanten der nächsthöheren Ordnung zusammenfiel (Kurve 1). Die stärkste Linie ist also gleich der Summe von $a + d$ (Fig. 11). Auch bei dieser Linie sind die Intensitätsverhältnisse nicht unabhängig von den Betriebsverhältnissen der Lichtquelle.

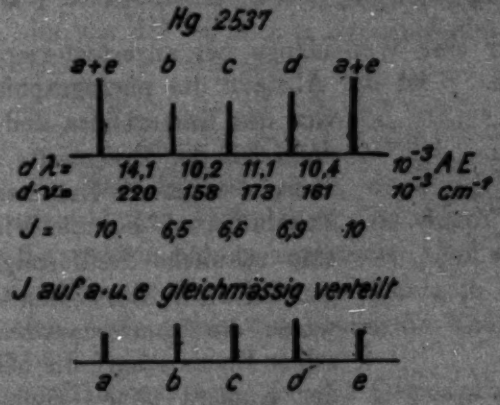


Fig. 11

Der Einfluß des Schrumpfungseffektes wurde an der Linie $\lambda = 3403$ AE. geprüft. Sie besitzt einen Trabanten, dessen Aufspaltung eine der kleinsten war, die vorkamen. Das Entzerrungs- und Berechnungsverfahren stimmt im wesentlichen mit dem in (9) beschriebenen überein; der Unterschied ist nur, daß dort die Photometerkurve mit Hilfe von Intensitätsmarken, hier mit Hilfe der Proportionalität zwischen der spezifischen Helligkeit und s umgerechnet wurde. Das Ergebnis war innerhalb der angegebenen Fehlergrenze eine Übereinstimmung des so gefundenen Wertes von $d\lambda$ mit dem durch subjektive Messung erhaltenen. Allerdings war auch bei dem Ausmessen mit dem Komparator die Schrumpfung wenigstens qualitativ berücksichtigt worden.

d) Die Ausrechnung der Trabantenabstände in Wellenlängen

Die Wellenlängendifferenzen von Trabant und Hauptlinie wurden aus den auf der photographischen Platte gemessenen Abständen nach der Gleichung berechnet:

$$d\lambda = \frac{(b_n + a_n)(b_n - a_n)}{(a_{n+1} + a_n)(a_{n+1} - a_n)} \cdot \Delta\lambda. \tag{14}$$

Die Bedeutung der a_n und b_n geht aus der Fig. 12 hervor. Gleichung (14) ist streng hergeleitet aus der Grundgleichung (9) für den Gangunterschied γ, verbunden mit der Gleichung (1) für die Größe des Dispersionsgebietes. Es ist

$$(a_{n+1} + a_n)(a_{n+1} - a_n) = \frac{f^2\lambda}{2D}\sqrt{n^2 - 1} = c \tag{15}$$

konstant für eine Wellenlänge bei unveränderter Einstellung der Kamera. f ist der Abstand der photographischen Platte von der Kameralinse und stimmt nur dann mit der Brennweite der Kamera überein, wenn die Lummerplatte keine Fokaldifferenz besitzt, wie sie durch eine schwache Keilförmigkeit hervorgerufen wird. Bei beiden Quarzplatten waren die Interferenzstreifen in derselben Ebene scharf, die beim Justieren der Kamera ohne Lummerplatte als Brennebene gefunden wurde. Die Platten waren also frei von Fokaleigenschaften.

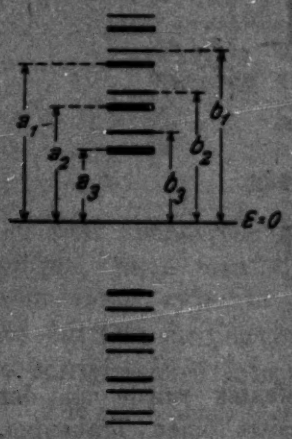


Fig. 12

Wenn die Streifen nur auf einer Seite der Lummerplatte (vgl. S. 1175) photographiert werden konnten, so war es nicht möglich, die Symmetrielinie für den Austrittswinkel $\varepsilon = 0$ durch Messung aus der photographischen Platte zu bestimmen; dasselbe gilt für $a_n + b_n$. Dann wurde $(a_{n+1} + a_n)(a_{n+1} - a_n) = c$ aus einer anderen Aufnahme, die wenigstens einige Ordnungen auf beiden Seiten zu messen gestattete, ermittelt. $a_n + b_n$ wird berechnet zu

$$a_n + b_n = \frac{c}{a_{n+1} - a_n} - (a_{n+1} - a_n) + (b_n - a_n). \tag{16}$$

$a_{n+1} - a_n$, $b_n - a_n$ sind in jeder Aufnahme meßbar.

Teilweise wurde bei einseitigen Aufnahmen auch die von MacNair(15) angegebene Näherungsformel benutzt, die die Wellenlängendifferenz als Bruchteil der Summe zweier sich überschneidender Dispersionsgebiete darstellt.

$$(17)\quad d\lambda = \frac{1}{2}\,\frac{b_n - a_n}{(a_{n+1} - a_n) + (b_n - b_{n-1})}\,\Delta\lambda.$$

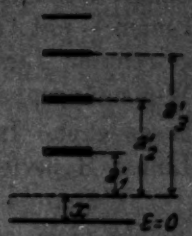


Fig. 13

Für Intensitätsmessungen ist es notwendig, die Stelle der Platte, die $\varepsilon = 0$ entspricht, zu kennen. Auch das ist mit Hilfe der Beziehung $(a_{n+1} + a_n)(a_{n+1} - a_n) = c$ zu erreichen. Es sei a'_n der Abstand der n-ten Ordnung von einer Linie, die von der wirklichen Symmetrielinie um x entfernt liegt (Fig. 13). x wird dann

$$(18)\quad x = \frac{1}{2}\,\frac{(a'_{n+1} + a'_n)(a'_{n+1} - a'_n) - (a'_{m+1} + a'_m)(a'_{m+1} - a'_m)}{(a'_{m+1} - a'_m) - (a'_{n+1} - a'_n)}.$$

Sehr genau ist diese Methode nicht, da x sich darstellt als Quotient zweier kleiner Differenzen, die durch Subtraktion verhältnismäßig großer Zahlen entstanden sind. Die Fehlergrenze bei der Messung der a'_n ist wenigstens in den höheren Ordnungen nicht klein gegen den Betrag des Zählers und des Nenners von x.

Für Intensitätsmessungen ist die Genauigkeit der Nullpunktsbestimmung ausreichend; bei Abstandsmessungen ist die Einsetzung von c aus einer anderen Platte oder die Näherungsformel vorzuziehen.

5. Ergebnisse

a) Struktur der Linien

Während der Durchführung dieser Arbeit erschienen drei Arbeiten über die Hyperfeinstruktur der Cadmiumlinien: Nagaoka(14), MacNair(15) und eine Messung der beiden Grundlinien von Wood(16). Die von Nagaoka gefundenen Strukturen stimmen nur bei einer Linie mit den Ergebnissen von MacNair überein. Ein Vergleich mit den von mir bis zu jener Zeit gefundenen Ergebnissen, die sich etwa über das von MacNair untersuchte Wellenlängengebiet (bis $\lambda = 2837$ ÅE.) erstreckten, zeigte im wesentlichen eine Übereinstimmung mit

MacNair. Auf Abweichungen wird bei der Besprechung der einzelnen Linien hingewiesen werden. Es wurden in dieser Arbeit nicht nur die von den genannten Forschern untersuchten Linien — mit Ausnahme einzelner durch die Grobzerlegung nicht getrennter Linien — unabhängig ausgemessen, sondern der Wellenlängenbereich wurde außerdem bis zu $\lambda = 2500$ ÅE. ausgedehnt. In diesem Gebiet wurden noch an einer Anzahl Linien Hyperfeinstrukturen gemessen.

Wegen zu geringer Dispersion des Prismenspektrographen konnte nicht gemessen werden:

$\lambda =$ 2982,01	2881,34	2764,29
2981,46	2880,88	2763,99
2980,75		

Die Aufspaltungen sind in 10^{-3} ÅE. und in 10^{-3} cm^{-1} angegeben. Der Ort der stärksten Komponente ist mit 0 bezeichnet, ihre Intensität mit 10.

Die Intensitätsangaben beziehen sich auf einen Zustand, in dem die Linien möglichst frei von Selbstumkehr sind.

Die Belichtungszeiten gelten, wenn nicht besondere Angaben gemacht sind, auch bei Linien des sichtbaren Gebietes für Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen.

5086,06. $2^1P_2 - 2^3S_1$

$d\lambda$	− 27	0	+ 76
$d\nu$	+104	0	−290
I	1	10	2

Die Aufspaltung ist die auch sonst gemessene. Bei niedriger Stromstärke sind die Trabanten ziemlich schwach.

4800,09. $2^1P_1 - 2^3S_1$

$d\lambda$	− 78	− 29	0	+14?	+ 62
$d\nu$	+387	+127	0	−60?	−266
I	1	2	10	?	3

Die in dieser Arbeit gefundene Struktur unterscheidet sich etwas von der von anderen Beobachtern angegebenen. Bei niedriger Stromstärke (2,5 Amp.) und Kühlen der dem Spektrographen abgekehrten Seite der Lampe mit dem Luftstrom eines Ventilators besaß keiner der drei bekannten Trabanten eine meßbare Intensität. Dagegen machte sich an der langwelligen Seite ein nicht getrennter Trabant bemerkbar. Sein Abstand ist höchstens 0,060 cm^{-1}.

Kurve 2: 2,5 Amp., ohne Magnet, mit Ventilator, mit Nicol, Belichtungszeit 1,25 Min.

Kurve 3: 3,5 Amp., Entladung vorn, Belichtungszeit 25 Sek., ohne Nicol. Der enge Trabant ist nur noch am nach außen langsamer erfolgenden Intensitätsabfall der Hauptlinie zu erkennen. Die drei anderen Trabanten sind deutlich zu erkennen.

Kurve 4: 3,5 Amp., ohne Magnet, Belichtungszeit 25 Sek., ohne Nicol, zeigt beginnende Selbstumkehr; der Trabant der Kurve 1 ist von der Hauptlinie nicht mehr getrennt.

Kurve 5: 3,5 Amp., Entladung hinten, Belichtungszeit 4 Min., mit Nicol; die Umkehrung ist sehr deutlich. Eine scheinbare Unsymmetrie der Selbstumkehr wird durch den eng benachbarten Trabanten vorgetäuscht, dessen Intensität sich zur langwelligen Hälfte der Hauptlinie addiert. Dieser Trabant verschiebt, wenn er nicht aufgelöst wird, das Maximum der Hauptlinie um etwa 0,002 ÅE. Die in Kurve 5 aufgezeichnete Intensitätsverteilung ist wohl mit der von Nagaoka (14) unter b) angegebenen identisch. Bei der von Nagaoka benutzten Lampe ist nämlich Selbstumkehr wahrscheinlich. Die dort mit 0 und −31 bezeichneten Trabanten wären in diesem Falle die beiden Hälften der umgekehrten Hauptlinie. Die Intensität von 0 ist wegen des engen Trabanten größer als die von −31.

	4678,37. $2^3P_0 - 2^3S_1$		
$d\lambda$	− 57	0	+ 30
$d\nu$	+260	0	−137
I	2	10	6

Kurve 6: 3,2 Amp., ohne Magnet, Belichtungszeit 4 Min. mit Nicol.

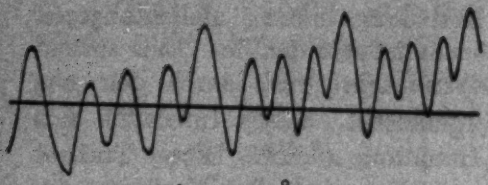
Kurve 7: 3,5 Amp., Entladung hinten, Belichtungszeit 25 Sek. Hauptlinie und erster Trabant sind gleich stark und selbstumgekehrt. Die Intensität des schwächeren Trabanten ist gegenüber Kurve 6 gewachsen.[1])

	4413,23. $2^3P_1 - 2^1S_0$		
$d\lambda$	−12?	0	+ 28
$d\nu$	+60?	0	−145
I		10	3

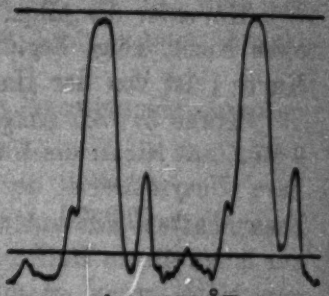
1) Ch. Wali Mohammad (17) findet im Magnetfeld eine Linie, die er als einen neuen, ohne Magnetfeld nicht auftretenden Trabanten deutet. Er würde in dem Termschema keinen Platz finden.

Belichtungszeit 2 Stunden mit Glasspektrograph und Nicol, 20 Min. mit Quarzspektrograph ohne Nicol. Der enge Trabant an der langwelligen Seite ist nicht aufgelöst.

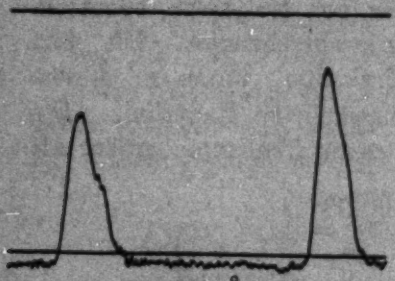
3614,58. $2^3P_2 - 3^3D_1$
3613,04. $2^3P_2 - 3^3D_2$
3610,66. $2^3P_2 - 3^3D_3$



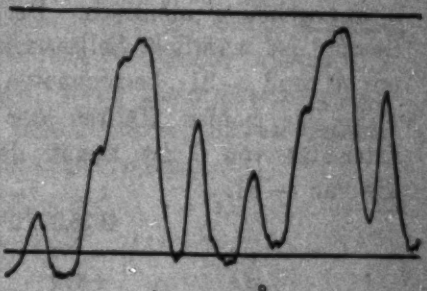
λ = 2537 ÅE.
Kurve 1



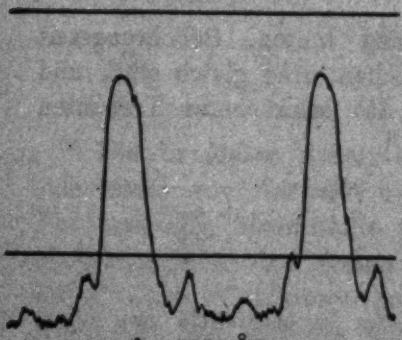
λ = 4800 ÅE.
Kurve 4



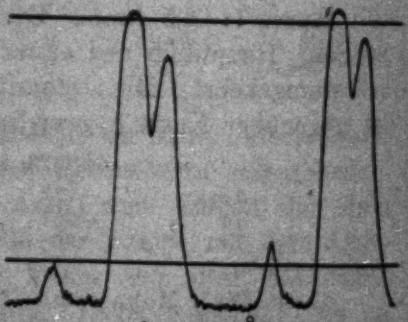
λ = 4800 ÅE.
Kurve 2



λ = 4800 ÅE.
Kurve 5



λ = 4800 ÅE.
Kurve 3



λ = 4878 ÅE.
Kurve 6

Diese drei Linien sind nur bei sehr engem Spalt (0,02 mm) getrennt. Die Maxima von 3614 und 3613 liegen für n_e und n_∞ eng nebeneinander. 3613 ist bedeutend stärker und überstrahlt bei kräftiger Belichtung Hauptlinie und Trabant ($d\lambda = -22 \cdot 10^{-3}$ ÅE.; $d\nu = 170 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} von 3614). Ein noch schwächerer Trabant auf der langwelligen Seite konnte deshalb überhaupt nicht gemessen werden und −22 nur mit geringer Genauigkeit. Die Aufspaltung von 3614 wurde deshalb bei der Analyse der Termstruktur nicht verwertet.

3613 ließ keine Aufspaltung erkennen, dagegen bei „Entladung hinten“ eine schwache Selbstumkehr.

		3610	
$d\lambda$	− 37	0	+ 3?
$d\nu$	+285	0	−25?
I	3	10	1?

3610 war von allen Linien am stärksten selbstumgekehrt. Sie war nur mit 2,4 Amp. und „Entladung vorn“ einfach zu erhalten und war auch dann ziemlich breit. In allen Fällen war die langwellige Hälfte der Linie bedeutend stärker; ein unaufgelöster Trabant dürfte die Ursache sein.

Kurve 8: 2,8 Amp., ohne Magnet, Belichtungszeit 2 Min. ohne Nicol; außerordentlicher Strahl. Der Trabant +285 fällt auf das Maximum von 3614 und 3613. Umrandet ist die selbstumgekehrte Hauptlinie von 3610.

Die anderen Kurven sind von Aufnahmen mit dem ordentlichen Strahl gemacht. Hauptlinie und Trabant von 3610 sind umrandet; die übrigen Maxima sind durch die Summe der Intensitätsverteilungen von 3614 und 3613 hervorgerufen.

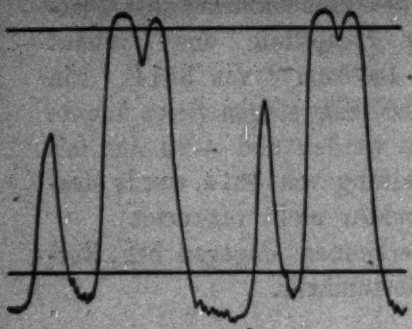
Kurve 9: 2,8 Amp., Entladung vorn, 10 Sekunden Belichtungszeit, ohne Nicol. Der Trabant +285 ist deutlich zu erkennen.

Kurve 10: 2,8 Amp., Entladung hinten, Belichtungszeit 3,5 Min. mit Nicol. Die Hauptlinie zeigt Selbstumkehr; die Intensität der äußeren Hälfte ist durch den nicht aufgelösten Trabanten vergrößert.

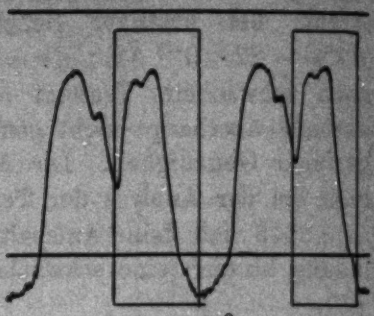
	3500,09. $2^3P_1 - 3^1D_2$		
$d\lambda$	−?	0	+ 17
$d\nu$	+?	0	−137
I		10	4

Die Linie ist ziemlich schwach und wird bei kräftiger Belich-

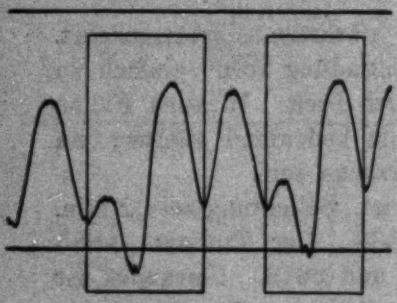
tung leicht von den starken benachbarten Linien überstrahlt. Sie mußte daher mit engem Spalt aufgenommen werden und



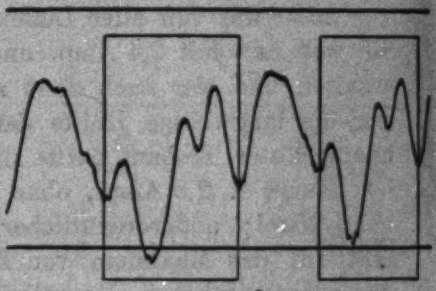
$\lambda = 4678$ ÅE.
Kurve 7



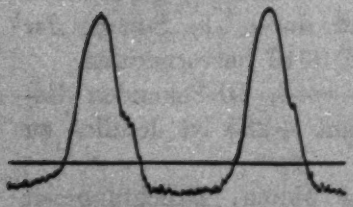
$\lambda = 3610$ ÅE.
Kurve 8



$\lambda = 3610$ ÅE.
Kurve 9



$\lambda = 3610$ ÅE.
Kurve 10



$\lambda = 3403$ AE.
Kurve 11

$\lambda = 3081$ ÅE.
Kurve 12

konnte nicht photometriert werden. Der enge Trabant an der kurzwelligen Seite der Hauptlinie war nicht aufgelöst.

	3467,76. $2^3P_1 - 3^3D_1$		
$d\lambda$	− 16	0	+ 31
$d\nu$	+139	0	−260
I	3	10	5

Diese Linie besitzt dieselbe Aufspaltung, die von MacNair für 3466,33 angegeben worden ist, während 3466 keinen Trabanten, sondern nur ziemlich starke Selbstumkehr aufweist (3466 $2^3P_1 - 3^3D_2$).

3403,74. $2^3P_0 - 3^3D_1$

$d\lambda$	0	+ 17
$d\nu$	0	−141
I	10	3

Ohne Magnet und bei „Entladung hinten" zeigte 3403 auch bei niedriger Stromstärke Anzeichen von Selbstumkehr, die bei größerer Stromstärke anwuchs. Bei „Entladung vorn" war sie unmerklich.

Kurve 11: 2,7 Amp., Entladung vorn, Belichtungszeit 35 Sek. ohne Nicol.

3261,17. $1^1S_0 - 2^3P_1$

$d\lambda$	− 18	0
$d\nu$	+169	0
I	3	10

3261 war bei weitem die stärkste Linie des ultravioletten Spektrums. Fig. 8, Taf. IX ist eine Reproduktion eines Negativs. Die Aufnahme a (3,0 Amp., Belichtungszeit 10 Sek.) ist direkt nach dem Zünden der Lampe gemacht; die Hauptlinie ist — wenigstens auf dem Orginal — deutlich selbstumgekehrt und nicht viel stärker als der Trabant. Nach dem Einbrennen der Lampe (Aufnahmen b, c, d) wird die Hauptlinie einfach und ihre Intensität nimmt stark zu. Selbstumkehr tritt nur bei hoher Stromstärke (3,8 Amp.) und bei „Entladung hinten" wieder auf.

3261 war so stark, daß die benachbarte Linie 3252 nicht gemessen werden konnte, weil sie von 3261 überstrahlt wurde.

3133,29. $2^3P_1 - 3^3S_1$

$d\lambda$	− 32	− 11	0	+ 6?	+ 25
$d\lambda$	+325	+110	0	−60?	−260
I	1	1	10	?	1

3133 mußte mit engem Spalt aufgenommen werden, wenn keine Überstrahlung durch 3261 auftreten sollte. Deshalb war Photometrieren nicht möglich. Die drei Trabanten sind ziemlich schwach. Die Hauptlinie fällt nach längeren Wellen etwas langsamer als nach kürzeren.

Das läßt darauf schließen, daß hier auch, wie bei dem niedrigeren Serienglied 4800, ein nicht getrennter Trabant liegt. Belichtungszeit etwa 8 Min. ohne Nicol.

3081,03. $2^3P_0 - 3^3S_1$

$d\lambda$	− 22	0	+ 13
$d\nu$	+226	0	−138
I	2	10	8

3081 hat dieselbe Struktur wie das entsprechende Serienglied 4678. Kurve 12: 2,8 Amp., Belichtungszeit 6 Min. ohne Nicol, ohne Magnet.

2837,01. $2^3P_0 - 4^3D_1$

$d\lambda$	0	+ 11
$d\nu$	0	−135
I	10	8

Belichtungszeit 10 Min. ohne Nicol. Die Linie zeigte Neigung zur Selbstumkehr; bei „Entladung hinten" war die Hauptlinie ziemlich stark geschwächt.

2775,09. $2^3P_1 - 4^3S_1$

$d\lambda$	− 24	− 8	0	+ 5?	+ 20
$d\nu$	+317	+104	0	−60?	−256
I	1	1	10	?	1

Die Trabanten sind sehr schwach und werden bei der geringsten Temperaturänderung während der Aufnahme unkenntlich. Belichtungszeit 15 Min. ohne Nicol.

2733,97. $2^3P_0 - 4^3S_1$

$d\lambda$	− 17	0	+ 9
$d\nu$	+227	0	−127
I	2	10	8

Diese Linie hat dieselbe Struktur wie die anderen Serienglieder 4678 und 3081. Belichtungszeit 20 Min. ohne Nicol.

2677,65. $2^3P_1 - 5^3D_2$

$d\lambda$	− 11	0
$d\nu$	+150	0
I	4	10

Belichtungszeit 10 Min. ohne Nicol.

2660,45. $2^3P_2 - 6^3D_3$

$d\lambda$		0	+ 28
	oder − 24	0	
$d\nu$	+340	0	
	oder	0	−390
I		10	5

Die Aufspaltung von 2660 konnte nicht eindeutig der nächst höheren oder nächst niedrigeren Ordnung zugeordnet werden, weil sie nicht die Aufspaltung des 2^3P_2-Terms besitzt. Belichtungszeit 10 Min. ohne Nicol.

	2639,63. $2^3P_0 - 5^3D_1$	
$d\lambda$	0	+ 9
$d\nu$	0	−180
I	10	4

Belichtungszeit 15 Min. ohne Nicol.

	2580,33. $2^3P_1 - 6^3D_2$	
$d\lambda$	0	+ 17
$d\nu$	0	−256
I	10	5

Belichtungszeit 15 Min. ohne Nicol.

Trabanten konnten nicht festgestellt werden an den Linien

$\lambda =$ 6438,71	3252,63	2629,15
6325,40	2868,35	2601,99
4662,62	2748,68	2592,14
3613,04	2712,65	2573,12
3466,33		

Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß diese Linien keine Trabanten besitzen. Die Hauptlinie ist bei ihnen zum Teil schon so schwach, daß, wenn die Intensitätsverhältnisse dieselben sind wie bei den anderen Linien, die Trabanten erst bei vielstündiger Belichtungszeit erscheinen würden. Bei langdauernder ununterbrochener Benutzung bildete sich auf der Wand der Cadmiumlampe ein brauner Beschlag, und die Intensität der Strahlung ließ stark nach.

Die Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE. war in den Cadmiumlampen viel stärker als alle benachbarten Cadmiumlinien und überstrahlte bei längerer Belichtungszeit die anderen Linien. Es wurde deshalb ein auf etwa 50° geheiztes Quecksilberabsorptionsrohr aus Quarz zwischen Lichtquelle und Spalt angebracht, in dem die Linie $\lambda = 2537$ so weit geschwächt wurde, daß sie nicht mehr störend wirkte.

b) Die Hyperfeinstruktur der Terme.
Diskussion des Ergebnisses

Die ganzen Ergebnisse lassen sich durch das in Fig. 14 wiedergegebene Termschema darstellen.

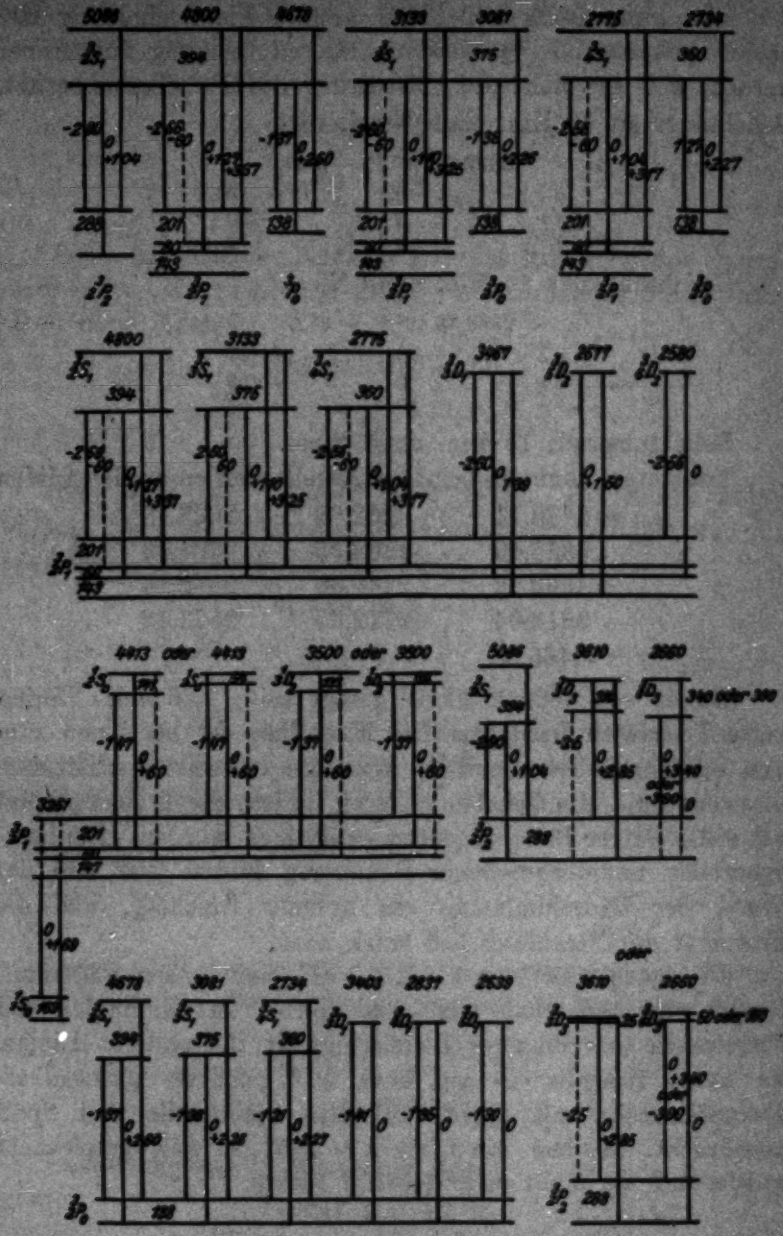


Fig. 14

Der 2^3P_1-Term hat durch den engen Trabanten eine andere Aufspaltung bekommen wie in (3), (4), (11). Der Trabant

mit der größten positiven Wellenzahldifferenz gegen die Hauptlinie geht bei den Linien $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$, $2\,^3P_1 - 3\,^3S_1$, $2\,^3P_1 - 4\,^3S_1$ jetzt von dem oberen $^3S_1$-Niveau aus. Die enge Differenz 0,055 cm konnte nur bei 4800 einigermaßen gut gemessen werden; bei den anderen Linien (auch bei 4413 und 3499) zeichnet sich der Trabant nur durch einen Absatz in der Intensitätskurve aus. Diese Trabanten sind im Termschema gestrichelt wiedergegeben. Ein Niveau mit der Aufspaltung 0,140 cm mußte bei $2\,^3P_1$ hinzugefügt werden, um 3467 und 2677 einordnen zu können.

Die Aufspaltungen des $3\,^3P_2$- und $3\,^3P_0$-Terms wurden an bisher noch nicht gemessenen Linien bestätigt.

Die Aufspaltung der $^3S_1$-Terme nimmt mit wachsender Laufzahl nur sehr wenig ab. Die Kombinationen zwischen $^3P_2$-Termen und $^3S_1$-Termen behalten dasselbe Aussehen, auch die Intensitätsverhältnisse zwischen Hauptlinie und Trabant bleiben ungefähr die gleichen. Die $^3D_1$-Terme und $^3D_2$-Terme sind sämtlich einfach. Der $3\,^3D_3$-Term und der $6\,^3D_3$-Term müssen als doppelt angenommen werden, wenn 3610 und 2660 eingeordnet werden sollen.

$4\,^3D_3$ und $5\,^3D_3$ waren nicht meßbar, weil 2980 und 2763 eng neben anderen Linien liegen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Hyperfeinstruktur der Linien hervorgerufen wird durch eine Hyperfeinstruktur der Terme. In einzelnen Fällen ließen sich die Termaufspaltungen zwar nicht eindeutig zuordnen, weil sie nicht an mehreren Linien gemessen werden konnten. Wo dies jedoch möglich war, haben sich keine Widersprüche gezeigt. Dadurch ist sichergestellt, daß die Hyperfeinstruktur verursacht wird durch eine weitere Differenzierung der durch n, k, j charakterisierten Energieniveaus. Daß die Aufspaltung erzeugt wird durch die verschiedene Kernmasse der sechs Isotopen (Cd 110, 111, 112, 113, 114, 116), ist bei Cadmium ausgeschlossen, weil bei keiner untersuchten Linie [Wali Mohammad(17); A. E. Ruark(6)] Hauptlinie und Trabanten den gleichen Zeemaneffekt aufweisen.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, die zur Untersuchung feinster Strukturen von Spektrallinien im Ultravioletten

geeignet ist. Ihr wesentlicher Bestandteil ist eine von der Firma Carl Zeiss hergestellte ausgezeichnete Quarzlummerplatte.

2. Die durch die optische Anisotropie des Quarzes bedingten Besonderheiten werden experimentell und theoretisch untersucht. Als zweckmäßigste Anordnung einer Quarzlummerplatte wird die Einschaltung der Lummerplatte zwischen Kollimator und Prismen gefunden im Gegensatz zur Glasplatte, die besser hinter die Prismen gesetzt wird. Durch die letztgenannte Anordnung wird der Einfluß der Spaltkrümmung vermindert. Bei Quarzplatten macht sich die Anisotropie des Quarzes viel störender bemerkbar als die Spaltkrümmung: Um parallele Interferenzstreifen zu erhalten, muß die optische Achse der Quarzlummerplatte auf $\pm 10'$ genau senkrecht zum Strahlengang stehen.

3. Die Apparatur wird zur Untersuchung der Hyperfeinstruktur der ultravioletten Cadmiumlinien und der Quecksilberlinie 2537 benutzt.

4. Die Hyperfeinstruktur der Cadmiumlinien läßt sich durch ein Termschema darstellen, das in einigen Punkten von dem während der Ausführung dieser Arbeit erschienenen, von MacNair angegebenen abweicht.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena auf Anregung von Hrn. Prof. Joos ausgeführt, dem ich für sein stetes Interesse und zahlreiche Anregungen zum größten Danke verpflichtet bin.

Dem Direktor des Instituts, Hrn. Geheimrat M. Wien, danke ich für die bereitwillige Unterstützung der Arbeit mit den Mitteln des Instituts, Hrn. Dr. G. Hansen für eine Anzahl wertvoller Anregungen und Ratschläge.

Die Durchführung der Arbeit wurde nur ermöglicht durch das Entgegenkommen der Firma Carl Zeiss, die uns die Spektralapparate und die Lummerplatten zur Verfügung stellte. Der Firma Zeiss und der Helmholtzgesellschaft, aus deren Mitteln die Stufenstrahlpumpe beschafft wurde, sei auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

Jena, Physikalisches Institut, Juni 1927.

Literaturverzeichnis

1) H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astr. Journ. 61. S. 38. 1925.
2) G. Joos, Phys. Ztschr. 26. S. 357. 1925.
3) G. Hansen, Gehrckes Handbuch d. physik. Optik S. 186. 1926.
4) G. Joos, Phys. Ztschr. 26. S. 380. 1925.
5) A. E. Ruark u. R. L. Chenault, Phil. Mag. (6) 50. S. 937. 1925.
6) A. E. Ruark, Phil. Mag. (7) 1. 977. 1926.
7) H. Lunelund, Ann. d. Phys. 34. S. 505. 1911.
8) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 50. S. 761. 1925.
9) Cl. Schaefer, Ztschr. f. Phys. 14. S. 253. 1923.
10) F. Martens u. F. Michell, Verh. der Deutsch. Phys. Ges. 6. S. 311. 1904.
11) C. Pulfrich, Wied. Ann. 45. S. 609. 1892.
12) G. Hansen, Ann. d. Phys. 78. S. 558. 1925.
13) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67. S. 253. 1922.
14) H. Nagaoka, Proc. Imp. Acad. 2. Nr. 5. 1926.
15) W. A. MacNair, Phil. Mag. (7) 2. S. 613. 1926.
16) R. W. Wood, Phil. Mag. (7) 2. S. 611. 1926.
17) Ch. Wali-Mohammad, Ann. d. Phys. 39. S. 225. 1912.

(Eingegangen 20. Juni 1927)

5. *Eine Berichtigung „Über den Aufbau der nematischen Schmelzen"; von W. Kast*

Bei der Diskussion der durch erweiterte Messungen bestätigten Größe des magnetischen Momentes der nematischen Schmelze des p-Azoxyanisols[1]) wurde betont, daß — wie Hr. Smekal[2]) bereits anläßlich der ersten Messung des magnetischen Momentes bemerkt hat — die daraus für ein Element der nematischen Schmelze folgende Molekülzahl größenordnungsmäßig übereinstimmt mit der Molekülzahl, die Hr. Smekal[2]) in Verfolg der Absicht, die vom Idealkristall nicht wiedergegebenen Eigenschaften des Realkristalles auf konstitutionelle Unregelmäßigkeiten zurückzuführen, für einen ungestörten Gitterblock annimmt. Der Zusammenhang der nematischen Elemente mit derartigen Aufbauelementen der Kristalle wurde nun weiter dadurch besonders deutlich, daß es gelang, röntgenometrisch einen Zusammenhang zwischen der Orientierung der nematischen Schmelze und der Struktur eines daraus gewonnenen polykristallinen Präparates nachzuweisen.[3])

Es ist aber — worauf Hr. Smekal die Freundlichkeit hatte, mich hinzuweisen — völlig abwegig, in diesem Zusammenhange von der aus Untersuchungen über die Schärfe der Röntgenspektrallinien abgeleiteten „Mosaikstruktur" der Kristalle[4]) zu sprechen. Ganz abgesehen davon, daß nach den Angaben über ihre Größe die Mosaikkristalle vielmehr Moleküle enthalten als ein nematisches Element — die a. a. O. angenommene Übereinstimmung beruht auf einen Überschlagsfehler — handelt es sich bei den Mosaikteilchen nicht um

1) W. Kast, Ann. d. Phys. 83. S. 391 (Gl. 16). 1927.
2) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 6. S. 50. 1925.
3) W. Kast, Ann. d. Phys. 83. S. 418. 1927.
4) H. Mark, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925.

irgendwelche Aufbauelemente universeller Natur; ihre Größe hängt vielmehr von den Wachstumsbedingungen ab und kann unter geeigneten Bedingungen sogar makroskopisch werden.

Es ist also nicht richtig, wenn a. a. O. im gleichen Sinne von den Gitterblöcken und den Mosaikkristallen gesprochen wird. Die dort konstruierte Analogie zwischen den Elementen der nematischen Schmelze und den Elementen der Kristalle bezieht sich vielmehr nur auf die Smekalschen Gitterblöcke und läßt sich in dem Satze zusammenfassen, den Hr. Smekal[1]) gelegentlich als Vermutung ausgesprochen hat, daß die Gitterblöcke nicht nur rechnerisch ermittelte Komplexe darstellen, sondern gewissermaßen höhere Einheiten bedeuten, die für Entstehung und Aufbau der Realkristalle von grundsätzlicher Tragweite sind.

1) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 6. S. 50. 1925.

(Eingegangen 20. Juli 1927)

6. *Über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen;* *von Adolf Smekal*

1. In einer eben erschienenen Habilitationsschrift hat Herr W. Kast das aus seinen früheren Messungen von Ornstein[1]) gefolgerte Ergebnis neuerlich und auf breiterer Unterlage zu bestätigen vermocht[2]), daß der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols ein außerordentlich hohes magnetisches Moment zukommt. Dasselbe Resultat ist kürzlich schon von Jeżewski und überdies auch noch für para-Azoxyphenetol erhalten worden.[3]) Die gefundenen Momente sind von der Größenordnung 10^5 Bohrsche Magnetonen, was für ihre Träger auf Aggregate von etwa 10^4—10^5 Molekülen schließen läßt.[4]) Diese Zahl spricht eindeutig zugunsten der Ornsteinschen „Kristall"-theorie der flüssigen Kristalle, welche auch durch anderweitige Untersuchungen aus dem Ornsteinschen Institute gut gestützt erscheint.

Wie bereits vor längerer Zeit hervorgehoben worden ist[5]), stimmt die Größenordnung dieser Molekülkomplexe ganz auffallend überein mit der nach den allerverschiedensten Me-

1) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. 74. S. 445. 1924; W. Kast, Ann. d. Phys. 73. S. 145. 1924.

2) W. Kast, Ann. d. Phys. 83. S. 391 u. 418. 1927; Zeitschr. f. Phys. 42. S. 81. 1927.

3) M. Jeżewski, Zeitschr. f. Phys. 40. S. 153. 1926; ferner Journ. de phys. (6) 5. S. 59. 1924; Ann. d. Phys. 75. S. 108. 1924.

4) Die Umrechnung ist nicht sehr sicher, weil man weder das Moment des Einzelmoleküls kennt, noch den zu erwartenden Unterschied im magnetischen Verhalten der im Inneren und der an der Oberfläche der Komplexe gelegenen Moleküle berücksichtigen kann. Bei den in Rede stehenden Molekülzahlen sind Oberflächen- und Volumenmoleküle noch in miteinander vergleichbarer Anzahl vorhanden.

5) A. Smekal, Wien. Anz. 1925. S. 191; Verh. D. Phys. Ges. (3) 6. S. 50 u. 52. 1925.

thoden geschätzten Größenordnung von 10^4 Molekülen für die kubisch gedachten, ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen.[1]) Dieser Hinweis scheint Herrn Kast entgangen zu sein, da er sich bei seinem neuerlichen Vergleich zwiefach auf eine spätere, durch die Darwin-Ewaldsche „Mosaiktheorie" der Kristalle veranlaßte Untersuchung von Mark[2]) beruft, welche die Größenordnung der ideal gebauten Gittergebiete röntgenoptisch ermittelt haben soll. Hierin handelt es sich aber um ein kaum begreifliches Mißverständnis. In der sehr beachtenswerten Arbeit von Mark wird nämlich durch Anwendung der Ewaldschen „Reflexionsprobe" gezeigt, daß die meisten natürlichen Kristalle aus „linear etwa 10^{-4} cm ausgedehnten" Mosaiksteinchen gewachsen sind, deren gegenseitige Orientierung um Bogenminuten fehlerhaft sein kann. Da sich bei sorgfältiger Auswahl, zumindest beim Diamant, Kristalle fanden, welche solche Abweichungen vom idealen Gitterbau nicht besaßen, so ist klar, daß man es dabei mit Wachstumsfehlern zu tun hat, welchen keine grundsätzliche Bedeutung für den Kristallbau zukommen kann. Der Linear-dimension 10^{-4} cm entsprechen außerdem bei den von Mark untersuchten Kristallen mehr als 10^{10} Gitterbausteine im einzelnen Mosaikstein, womit die Beziehungslosigkeit dieser Ergebnisse zu den vorhin erwähnten und denen von Kast wohl hinlänglich deutlich ist. In der Tat dürfte es wohl auch ziemlich aussichtslos sein, wesentlich kleinere, unregelmäßig gegeneinander abgegrenzte Gitterbereiche in kompakten Realkristallen röntgenoptisch auseinanderzuhalten. Dazu ist dieses vortreffliche Hilfsmittel offenbar zu grob. Ganz anders steht es diesbezüglich mit der lichtelektrischen Empfindlichkeit, den Phosphoreszenzeigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit von Realkristallen, welche prinzipiell an einzelne Gitterbausteine heranzukommen erlauben. Nachdem es gelungen ist, hauptsächlich aus diesen Tatsachen und den Festigkeitseigenschaften übereinstimmend auf ideal gebaute Gitterbereiche von rund 10^4 Kristallbausteinen zu schließen, muß wohl angenommen werden, daß auch die Darwin-Ewaldschen Mosaiksteinchen

1) A. Smekal, a. a. O.; Phys. Zeitschr. 26. S. 707. 1925; 27. S. 837. 1926; Zeitschr. f. techn. Phys. 7. S. 535. 1926.

2) H. Mark, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925.

noch eine bestimmte „Realstruktur" besitzen und aus sehr vielen (10^6!) derartigen, wesentlich kleineren „Gitterblöcken" bestehen.

2. Wenn diesen Gitterblöcken tatsächlich allgemeine Bedeutung zukommt, sollten sie sich in ganz beliebigen kristallisierten Substanzen nachweisen lassen, ja es müßte sogar erwartet werden, daß sich die Kristalle unter geeigneten Bedingungen in die einzelnen Gitterblöcke *dispergieren* lassen. Diese Möglichkeit erscheint bei anorganischen Stoffen zumindest angedeutet in der bekannten metallographischen Erfahrung, daß man durch sehr geringe, möglichst atomdispers verteilte Fremdzusätze zu reinen Metallen (Größenordnung etwa 0,01 bis 1 Proz.!) eine ganz außerordentliche Kornfeinheit erzwingen kann. Noch deutlicher sind die Abhängigkeit des Nachleuchtens der Lenardphosphore von der Konzentration des „aktiven" Schwermetallzusatzes (Optimum meist bei 0,01 bis 1 Proz.!), die Verteilung der verschiedenen „Zentrendauern", sowie die unternormale Dichte der bestleuchtenden Phosphore. Alle diese Gesetzmäßigkeiten liegen so ausgesprochen im gleichen Sinne, daß man versucht ist, einen „normalen" gutleuchtenden Lenardphosphor direkt als das Ergebnis einer durch den Fremdzusatz vermittelten, weitgehenden Auflockerung der kristallisierten Grundsubstanz in ihre Gitterblöcke aufzufassen.[1]) Eine tatsächliche Zerteilung größerer Kristalle in gitterblockartige Komplexe scheint endlich bei gewissen von den interessanten „topochemischen Reaktionen" Kohlschütters vorzuliegen.[2])

---

1) Die damit näher gekennzeichnete Beschaffenheit des „Kristall"-zustandes der Lenardphosphore läßt es sehr verständlich erscheinen, daß Lenard und seine Mitarbeiter von Anfang an bei vielen Phosphoren mit einer besonderen zentrenbildenden Modifikation der Grundsubstanzen gerechnet haben, welche eher als amorph, denn als kristallinisch betrachtet worden ist. Ohne die Ergebnisse der Debye-Scherrer-Durchleuchtung wäre auf die kristallinische Natur der Lenardphosphore nur auf sehr indirektem Wege (aus der „Druckzerstörung" und ihrer thermischen Aufhebung) zu schließen möglich gewesen.

2) V. Kohlschütter, insbesondere Zeitschr. f. anorg. Chem. 105. S. 61, 142. 1918; 111. S. 218. 1920. Der Verfasser möchte Herrn Kohlschütter für seine wertvollen, ihm bereits vor längerer Zeit zuteil gewordenen freundlichen Hinweise auch an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank aussprechen.

Mit der von Kohlschütter unter anderem studierten topochemischen Umwandlung von Graphit in Graphitsäurepseudomorphosen nach den Graphitkristallen, sowie der kolloidalen[1]) Zerteilung dieser Pseudomorphosen sind wir bereits bei organischen Stoffen angelangt. Da ist es nun von besonderem Interesse, daß ganz ähnliche Vorgänge nach Herzog auch bei verschiedenen Zellulose-Reaktionen eintreten, z. B. bei der Umwandlung von Zellulose in Nitrozellulose. Herzog und seine Mitarbeiter konnten hier die Größenbestimmung der dispergierten Komplexe sogar nach zwei voneinander unabhängigen Methoden vornehmen: aus der Halbwertsbreite ihrer Röntgeninterferenzen und aus ihren Diffusionskoeffizienten in Lösungen. Die mittleren Lineardimensionen der Teilchen sind in allen Fällen übereinstimmend von der Größenordnung 10^{-6} cm[2]), wie es für Gitterblöcke zu erwarten steht. Dieselbe Größenordnung haben später Hauser und Mark auch für die in gedehntem Kautschuk entquellenden Kriställchen, gleichfalls auf Grund der Interferenzbreiten festgestellt.[3]) Mit allem, dem Nichtchemiker gebotenen Vorbehalt sei in diesem Zusammenhange auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die heiß umstrittene Frage nach der Struktur der „hochmolekularen" organischen Substanzen[4]) auf dem Boden der Gitterblockvorstellung ihre Lösung finden könnte. Faßt man die großen, von einer der miteinander rivalisierenden Parteien (Staudinger) für die „echten" Moleküle erklärten Komplexe als dispergierte Gitterblöcke auf, so wird es unmittelbar verständ-

1) Wie schon bei früherer Gelegenheit betont worden ist, sind die größten Molekülanzahlen, welche bei Kolloidteilchen, bezogen auf die Einheitsladung, gefunden worden sind, ebenfalls mit der Gitterblock-Größenordnung vergleichbar.

2) R. O. Herzog, Ber. d. D. Chem. Ges. 58. S. 1254. 1925; Journ. of Phys. Chem. 30. S. 457. 1926; Svensk Papp.-Tidn. Nr. 8. 1927. Auch an dieser Stelle möchte der Verfasser Herrn Herzog für seine liebenswürdigen Hinweise den verbindlichsten Dank sagen.

3) E. A. Hauser und H. Mark, Kolloidchem. Beih. 22. S. 63. 1926; E. A. Hauser, Ztschr. f. Elektrochem. 32. S. 463. 1926.

4) Vgl. etwa R. O. Herzog, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925. M. Bergmann, Naturwissenschaften 13. S. 1045. 1925; 14. S. 1224. 1926, ferner die am Düsseldorfer Naturforschertag 1926 gehaltenen Vorträge von M. Bergmann, H. Pringsheim, H. Staudinger, Ber. d. D. Chem. Ges. 59. S. 2973ff. 1926.

lich, wieso die röntgenoptische Untersuchung etwa 1000mal kleinere gleichartige Elementarkörper identifizieren kann, welche zu dem von den anderen Parteien (Bergmann, K. Hess, H. Pringsheim usw.) vertretenen Molekülbegriff in naher Beziehung stehen.

Die vorstehend gegebene, nur knappe Übersicht über Tatsachen, welche zugunsten einer Zerteilbarkeit von Kristallen in ihre Gitterblöcke sprechen, wird in sehr begrüßenswerter Weise durch spezielle analoge Betrachtungen von Herrn Kast am para-Azoxyanisol vervollständigt. Geht man von der Annahme aus, daß auch das kristallisierte para-Azoxyanisol Gitterblockstruktur besitzt, so kann man die Größenordnung der in seiner „nematischen" Schmelze gefundenen Komplexe mit der Gitterblockgrößenordnung in ursächliche Verbindung bringen, wenn man den Schmelzvorgang mit analogen dispergierenden Eigenschaften ausgestattet denkt, wie sie oben für Reaktions- und Lösungsvorgänge zu belegen versucht wurden. Die Bemerkung von Herrn Kast, daß derartige Übergänge, wie der vorliegende vom Kristall zur Schmelze, bei einigen verwandten Substanzen nach Friedel[1]) auch durch Lösungsvorgänge herbeigeführt werden können, zeigt noch unmittelbarer, in welchem Maße die Erscheinungen an flüssigen Kristallen mit den vorhin besprochenen gleichgehalten werden dürfen.

Wien, II. Phys. Institut d. Universität, 1. Juli 1927.

---

1) G. Friedel, Ann. de phys. 18. S. 273. 1922.

(Eingegangen 4. Juli 1927).

7. *Über wasserfallelektrische Wirkung an Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte;* von *Alfons Bühl*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Im Zusammenhang mit anderen, demnächst zu veröffentlichenden Untersuchungen über die Oberflächenbeschaffenheit wäßriger Lösungen schien es wünschenswert, den besonderen Einfluß verschiedener Stoffe auf die Trägerbildung beim Zerstäuben der Flüssigkeit zu verfolgen. Die Mengen, Vorzeichen und Größen der dabei auftretenden Elektrizitätsträger erlauben bekanntlich mittels der von Hrn. Lenard entwickelten Vorstellungen[1]) Schlüsse über den Bau der Doppelschicht an der Oberfläche.

Außer dem reinen Wasser ist bisher nur Kochsalzlösung näher erforscht. Schon Hr. Lenard fand 1892[2]), daß NaCl die Wirkung selbst in ganz geringen Konzentrationen stark herabsetzt. Hr. Busse[3]) hat dann die drei Trägererzeugungsweisen (Strahl, Sprudeln, Zerstäuben) durch Messung der Trägergrößen beider Vorzeichen besonders eingehend untersucht. Betreffs der Ergebnisse sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Die Untersuchungen der Herren Coehn und Moser[4]) über den Sprudeleffekt erstrecken sich auf eine größere Zahl von Substanzen. So wertvoll die Ergebnisse zur Kontrolle der hier durchgeführten Messungen sind — sie ordnen sich ohne Widerspruch in die neuen Ergebnisse ein —, so machten sie eine erneute Untersuchung doch nicht überflüssig, indem dort nur die Gesamtladung im Gas, also der Überschuß eines Vorzeichens, verfolgt wird, was, nach Kenntnis des Grundvorganges, nicht zu eindeutigen Schlüssen über den Bau der Doppelschicht ausreicht.

1) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle. Heidelberg 1914.
2) P. Lenard, Wied. Ann. 46. S. 584. 1892.
3) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.
4) Alfred Coehn u. Hermann Moser, Ann. d. Phys. 43. S. 1048. 1914.

Die Trägererzeugung ist sehr von Art und Weise der Zerreißung der Oberfläche abhängig. Nicht nur die Auffallwirkung von Tropfen, die Sprudelwirkung (Aufsteigen und Platzen von Gasblasen) und das Zerstäuben geben quantitativ Verschiedenes, sondern auch verschiedene Zerstäuber unter sich. Die Heftigkeit des Zerstäubens und die Zeit zwischen Erzeugung und Messung spielen dabei ebenfalls eine Rolle, deren Einflüsse jedoch schon weitgehend bekannt sind.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nur mit relativen Messungen der an ein und demselben Zerstäuber erzeugten positiven und negativen Trägermengen. Untersucht wurden wäßrige Lösungen von HCl, KCl, NaCl, LiCl, KOH, NaOH und LiOH. Bei der Auswahl dieser Stoffe war neben der systematischen Änderung der Beweglichkeiten von Anion und Kation vor allem der Gesichtspunkt maßgebend, nur solche Stoffe zu benutzen, deren elektrochemisches Verhalten, wie Dissoziation und Ionenbeweglichkeit, gut bekannt und leicht übersehbar ist. Aus gleichem Grunde beschränken sich die Messungen auf Lösungen unter 0,1-normal, so daß die nach Gewichtsverhältnissen hergestellten Konzentrationen auch den wahren Ionenkonzentrationen entsprechen. Es wurde dabei angenommen, daß die genannten Stoffe unter 0,1-n. vollkommen dissoziiert sind, so daß die im Bereich geringerer Konzentrationen auftretenden, bekannten Leitfähigkeitsänderungen nur auf Änderung der Beweglichkeit beruhen.[1])

1. *Versuchsanordnung*: Der Zerstäuber *S* (vgl. Fig. 1) bestand aus einer Glaskugel von 6,5 cm Durchmesser, in die das Steig- und Luftröhrchen eingeblasen war. Unmittelbar an der seitlichen, der Zerstäubungsrichtung abgewandten Öffnung befand sich ein Beckerscher Zylinderkondensator[2]) zur Messung der erzeugten Elektrizitätsträger. Die Innenelektrode war mit einem Quadrantelektrometer verbunden (Empfindlichkeit: 600 Skt./Volt); die Außenelektrode konnte auf bekanntes Potential gebracht werden.

Um Verunreinigungen von der Flüssigkeit fernzuhalten, wurde nicht mit Druckluft, sondern mit Saugluft zerstäubt.

1) Schon von F. Kohlrausch vermutet (vgl. Wied. Ann. 66. S. 778. 1898 und spätere Arbeiten); nach P. Debye u. E. Hückel, (Phys. Ztschr. 24. S. 185, 305. 1923) aus den elektrischen Kräften der Ionenladungen verständlich.

2) A. Becker, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1909. S. 258.

An den Zylinderkondensator schloß sich eine kräftige Wasserstrahlpumpe an, zwei zwischengelegte große Flaschen glichen kleine Schwankungen der Saugleistung aus. Die angesaugte Luft trat in ein Wattefilter W_1 ein, sprudelte durch Kalilauge zwecks Ausscheidung der Kohlensäure und wurde im Wattefilter W von den beim Sprudeln entstandenen Trägern befreit. Ein Rotamesser R gibt das in der Zeiteinheit durchgehende Luftvolumen an.

Um gut reproduzierbare Trägermengen zu erhalten, mußte die Zerstäubung sehr konstant gehalten werden. Zu diesem Zweck waren zwei Quecksilbermanometer M_1 und M_2 angebracht, die das Druckgefälle an der Sprühstelle maßen.

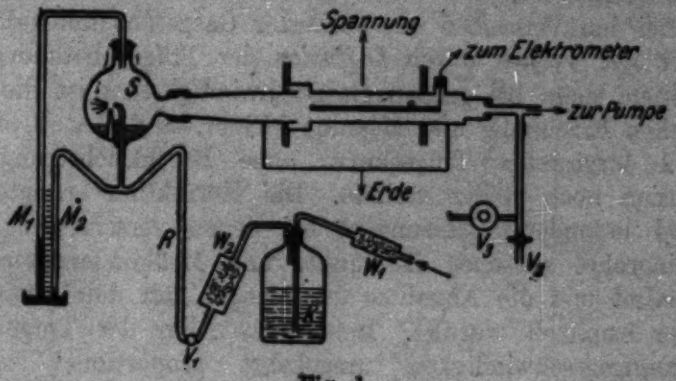


Fig. 1

Durch die Glashähne V_1 und V_2, sowie durch das Feinregulierventil V_3 konnte zu Beginn einer Versuchsreihe genau auf das gewünschte Druckgefälle eingestellt werden. Wenn Pumpe und Hähne eingestellt waren, blieben Druck und durchgehende Luftmenge auf 1 Proz. konstant, was für alle Messungen genügte.

I. Prüfung der Versuchsbedingungen mit 0,001-normal NaCl

Da die Änderung der Wirksamkeit bei geringsten Konzentrationen am größten ist (vgl. 7), ist reines Wasser als Vergleichsflüssigkeit ungeeignet. Es ist schwer, genügend übereinstimmende Trägermengen aus verschiedenen Wasserproben zu erhalten. Es wurde daher eine 0,001-n. NaCl-Lösung als Vergleichsflüssigkeit verwendet.

Das Zerstäubungsgefäß enthielt bei allen Versuchen 20 ccm Lösung. Als Mensur diente ein Kohlrauschsches Leitfähig-

keitsgefäß, in dem die Leitfähigkeit zur genauen Konzentrationsermittlung vor dem Einfüllen in den Zerstäuber gemessen werden konnte. Nach jeder Entleerung wurde das Zerstäubungsgefäß durch Richtmarken in die gleiche Stellung gebracht.

2. Eine besondere Berücksichtigung des *Trägeralters*, das bei dem benützten Zerstäuber wegen der möglichen Wirbelbildung nicht eindeutig festgelegt war, erschien bei konstanter Gasgeschwindigkeit überflüssig, da es sich hier nur um Trägermengen handelt, und die bei größerem Trägeralter durch Verdampfung eintretende Größenabnahme ihre Zahl nicht ändert. Denn Elektrizitätsträger können durch Verdampfung nicht verschwinden, sondern nur so lange kleiner werden, bis ihr Kern allein übrigbleibt.[1])

Bei den Versuchen mit variierter Gasgeschwindigkeit war jedoch der Verlust durch *Diffusion* der Träger besonders zu beachten, denn bei großen Gasgeschwindigkeiten ist die Zeit zwischen Erzeugung und Messung kleiner, so daß z. B. die in Fig. 2 dargestellte Trägerkurve ohne Berücksichtigung der Diffusion noch steiler verliefe. Die Korrektion erfolgte auf Grund besonderer Messungen, bei denen verschieden lange Messingrohre zwischen Zerstäuber und Meßkondensator eingeschaltet und die Abnahme der Mengen mit dem Alter der Träger ermittelt wurden. Indem das Alter der Träger der Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional gesetzt wurde, ergab sich die Korrektion.

3. Zum vollständigen Abfangen der Träger ist ein genügend hohes *Feld im Meßkondensator* notwendig. Übereinstimmend mit Hrn. Busses Messungen erwies sich ein Feld von 20 Volt bei den kleineren Gasgeschwindigkeiten, von 40 Volt bei den größeren als ausreichend. Die langsamsten Träger hatten demnach am Ort der Messung *Beweglichkeiten* von 0,058 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, was nach Hrn. Lenards Formel[2]) *Trägerradien* von $35 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht.

4. Die zum Zerstäuben zumindest nötige Druckdifferenz betrug etwa 30 mm Quecksilber. Ein gleichmäßiges Zerstäuben begann aber erst bei 40 mm, wobei 55 ccm/sec Luft aus der Düse austraten. Mit steigender *Luftgeschwindigkeit* wächst so-

1) P. Lenard, a. a. o. 1914.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 665. 1920.

wohl die in der Zeiteinheit zerstäubte und weggeführte Wassermenge, als auch die erzeugte Trägermenge. Den Zusammenhang zeigen Tab. 1 und Fig. 2 (korrigierte Trägermengen, vgl. 2).

Tabelle 1

Druckdiff. in mm Hg	Luftmenge cm³/sec	Wassermenge mg/sec	Trägermenge Skalt./min		
			neg.	pos.	pos./neg.
42	55	0,20	—	—	—
61	70	0,33	228	162	0,62
78	78	0,40	390	265	0,68
100	88	0,47	505	410	0,81
150	102	0,67	1050	800	0,76
220	112	0,93	1950	1800	0,93

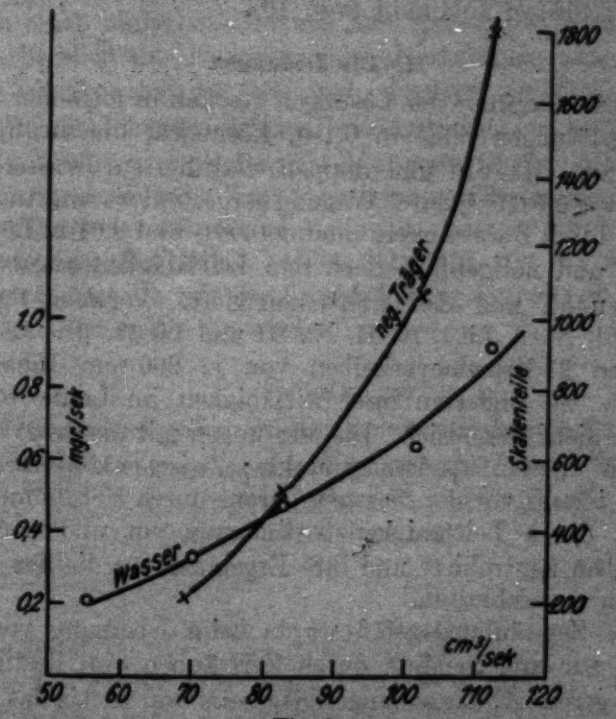


Fig. 2

Die weggeführte Wassermenge ist durch Wägung des Zerstäubers gemessen, wobei also nicht die insgesamt zerstäubte Wassermenge, sondern nur der Teil zur Beobachtung kam, der

das Kugelgefäß mit dem Luftstrom verließ. Die Verluste durch Verdampfung sind darin ebenfalls enthalten, jedoch im wesentlichen nur die, die durch Verdampfen der Tröpfchen entstehen; die Verdampfung aus dem Vorrat war zu gering, um die Ergebnisse zu fälschen, wie besondere Messung zeigte, bei der zwar Luft durch das Kugelgefäß strömte, aber keine Zerstäubung stattfand.

Man sieht aus den Kurven, daß die Trägerausbeute außerordentlich schnell mit der Heftigkeit des Zerstäubens, d. h. der Zerreißgeschwindigkeit zunimmt. Offenbar werden bei starkem Zerstäuben mehr feinste Teilchen abgerissen, denn während in dem benutzten Bereich der Luftgeschwindigkeit die weggeführte Wassermenge auf das 2,8fache steigt, wächst die Trägermenge auf das 11fache an. Man sieht hier besonders deutlich, daß es bei der *Trägerbildung vor allem* auf *kleinste Tröpfchen aus der äußersten Schicht* ankommt (vgl. 10).

II. Die Lösungen

5. Die *Bereitung* der Lösungen geschah in folgender Weise: Ausgangslösungen bildeten 0,1-n. Lösungen, die aus reinsten Substanzen (Merck) und doppelt destilliertem Wasser (Leitfähigkeit $< 2{,}0 \cdot 10^{-6}$) durch Wägung hergestellt waren. Aus diesen wurden durch Bürettenverdünnung 0,001- und 0,01-n. Lösungen bereitet und nötigenfalls nach den Leitfähigkeitsangaben von Kohlrausch und Holborn[1]) korrigiert. Verwendet wurden HCl, KCl, NaCl, LiCl, KOH, NaOH und LiOH. Die Lösungen waren in 21 Erlenmeyerkolben von je 200 ccm Inhalt aufbewahrt. Sie änderten ihre Leitfähigkeit im Laufe von drei Wochen nicht wesentlich. Die Messungen mit diesen 21 Grundlösungen dienten als Bezugspunkte; Zwischenkonzentrationen wurden jeweils vor der Messung daraus durch Verdünnung hergestellt, durch Leitfähigkeitsbestimmung vor und nach dem Zerstäuben kontrolliert und ihre Ergebnisse an die der Grundlösungen angeschlossen.

Das Zerstäubungsgefäß wurde beim Übergang von einer Lösung zur andern stets durch Zerstäuben von destilliertem Wasser gereinigt, das so lange fortgesetzt wurde, bis das Wasser dadurch keine Leitfähigkeitsänderung mehr erfuhr. Daß keine Beeinflussung durch die vorher zuletzt benutzte Lösung statt-

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. Leipzig 1916.

fand, ging auch daraus hervor, daß die Trägerausbeuten auch bei beliebiger Reihenfolge der Lösungen die gleichen waren.

6. Indessen zeigte sich *bei den Hydroxyden*, in ganz geringem Maße auch bei LiCl, daß *die Leitfähigkeit* der Lösung *durch das Zerstäuben* teilweise beträchtlich *abnahm*. Füllte man z. B. in das Gefäß eine Lösung von 0,0018-n. LiOH ein, deren Leitfähigkeit 0,00274 betrug, und zerstäubte sie sechs Minuten lang, so hatte sie hinterher nur noch eine Leitfähigkeit von 0,00180. Zerstäubte man weiter, so sank die Leitfähigkeit auf 0,00120. Die Änderung war um so bedeutender, je geringer die Anfangskonzentration war; 0,1-n. Lösung veränderte sich kaum.

Die Abnahme der Leitfähigkeit kann zwei Ursachen haben; entweder hat sich die Zahl der Ionen in der Volumeinheit vermindert, oder die Beweglichkeit der Ionen hat abgenommen, bzw. die ursprünglichen Ionen sind gegen langsamere vertauscht. Durch einen einfachen Versuch läßt sich indessen zeigen, daß wahrscheinlich die Konzentration abgenommen hat, daß also *Ionen* offenbar *von der Glaswand adsorbiert* werden.

Mit abnehmender Konzentration wächst, wie nachher noch für alle Lösungen gezeigt wird (7), und wie es auch schon früher bekannt war, die beim Zerstäuben erzeugte Trägermenge. Diese Trägermenge ist für ein und dieselbe Lösungsprobe auch bei wiederholtem Zerstäuben nahezu konstant, nur bei den Hydroxyden nimmt sie mit der Dauer der Zerstäubung zu. Tab. 2a gibt eine Versuchsreihe wieder.

Tabelle 2a

Zerstäubungsdauer in Min.	Konzentration	Leitfähigkeit	Trägermenge in 30 Sek.
0	0,0018	0,00274	—
1	—	—	163
3	—	—	210
6	—	—	256
	0,0008	0,00180	—
7	—	—	287
9	—	—	317
11	—	—	356
	0,00065	0,00140	—
12	—	—	318
15	—	—	340
18	—	—	344
20	0,00055	0,00120	342

Die Messung ging so vor sich: Nachdem Lösung von 0,0018-n. eingefüllt war, wurde der Zerstäuber in Gang gesetzt und gleich die Aufladung in den ersten 30 Sekunden gemessen, sie ergab 163 Skte. Das Elektrometer wurde geerdet und abermals gemessen (210 Skte.) und ein drittes Mal (256 Skte). Dann wurde in das Leitfähigkeitsgefäß umgefüllt und die Leitfähigkeit zu 0,00180 gefunden. Erneutes Einfüllen in den Sprüher ergab beim Zerstäuben 237 Skte., also nahe die gleichen Werte. Der weitere Gang der Versuchsreihe ist aus der Tabelle ersichtlich. — Errechnet man aus den gemessenen Leitfähigkeiten die zugehörige Konzentration unter der Annahme, daß die Lösung nur LiOH enthält, so findet man die in der Tabelle angegebenen Werte.

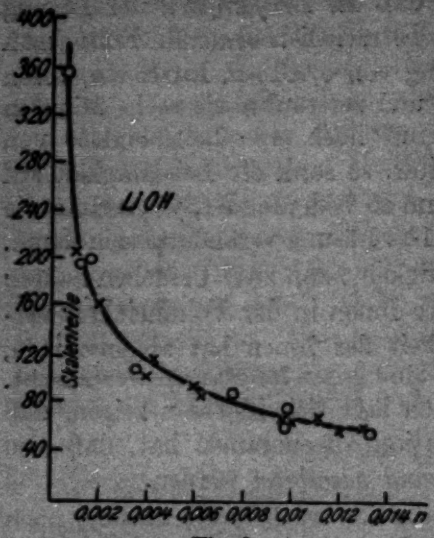


Fig. 3

Füllt man andererseits in den Zerstäuber Lösungen von 0,0013-, 0,0008-, 0,0005-n., die durch Verdünnen vorher noch gar nicht zerstäubter Grundlösungen hergestellt sind, und beobachtet die in den ersten 30 Sek. erzeugte Trägermenge, so ergeben sich dieselben Werte wie bei den Lösungen, die während längerem Zerstäuben von selbst ihre Leitfähigkeit und ihre Wirksamkeit verändert haben (Tab. 2b).

Tabelle 2b

Konzentration	Leitfähigkeit	Trägermenge (Anfangswerte)
0,0013	0,00274	171
0,0008	0,00182	232
0,0005	0,001	318

Wie genau sich die selbständigen Änderungen während des Zerstäubens mit den Wirkungen verschieden verdünnter Lösungen decken, geht aus einer anderen Versuchsreihe hervor,

die graphisch wiedergegeben sei (Fig. 3). Hier sind mit × die Punkte bezeichnet, deren Abszisse aus der selbständigen Leitfähigkeitsänderung errechnet ist, mit ○ die Punkte, deren Abszisse primär feststeht (entsprechend Tab. 2b). Man sieht aus der guten Übereinstimmung beider Werte, daß eine frisch bereitete Lösung die gleiche Trägermenge geben kann, wie eine aus einer konzentrierteren durch langes Zerstäuben von selbst entstandene, und daß in diesem Falle auch die Leitfähigkeiten beider übereinstimmen.

Eine etwaige Leitfähigkeitsänderung durch Umwandlung des LiOH in Li_2CO_3 durch Spuren von CO_2 in der Saugluft erscheint ebenso wie ein Ionenaustausch mit der Glasoberfläche nach den übrigen Ergebnissen dieser Arbeit (11) unwahrscheinlich. Denn eine Erhöhung der negativen Trägermengen dürfte nur eintreten, wenn die Anionen beweglicher werden oder die Kationen weniger beweglich. Da es keine schnelleren Anionen als die OH-Ionen gibt, außerdem die Leitfähigkeit abnehmen soll, müßte also das an sich schon langsame Li-Ion durch ein noch wesentlich langsameres ersetzt werden.

Es ist daher wohl anzunehmen, daß die Gesamtkonzentration an LiOH beim Zerstäuben abnimmt, indem das Hydroxyd an der Glaswand adsorbiert wird.

III. Die Trägerbildung bei den Lösungen von HCl, KCl, NaCl, LiCl, KOH, NaOH und LiOH

7. Hält man zunächst eine bestimmte Druckdifferenz und damit eine bestimmte Zerreißgeschwindigkeit fest, und untersucht die Abhängigkeit der Mengen der *negativen Träger* von der Konzentration bei verschiedenen Elektrolyten, so ergeben sich Kurven wie Fig. 4.

Der eigentliche Bezugspunkt ist die Trägermenge, die von 0,001-n. NaCl-Lösung erzeugt wurde; sie ist gleich 0,5 gesetzt. Das Verhältnis der Trägermengen bei reinem Wasser zu der bei dieser Kochsalzlösung wurde wiederholt bestimmt und im Mittel gleich 2 : 1 gefunden, dementsprechend reines Wasser gleich 1 gesetzt. Die Unsicherheit der letzteren Angabe beträgt etwa $\pm 0{,}15$, so daß also der Ausgangspunkt der Kurvenschar zwischen 1,15 und 0,85 liegt.

Die Messungen an den Chloriden, einschließlich der Salzsäure, waren außerordentlich gut reproduzierbar, vor allem, wenn man nur die Anfangswerte benutzte. Bei den Hydroxyden

konnten nur die Anfangswerte verwendet werden wegen der oben beschriebenen starken zeitlichen Änderung ihrer Trägerbildung (vgl. 6). Auch diese Anfangswerte waren ziemlichen

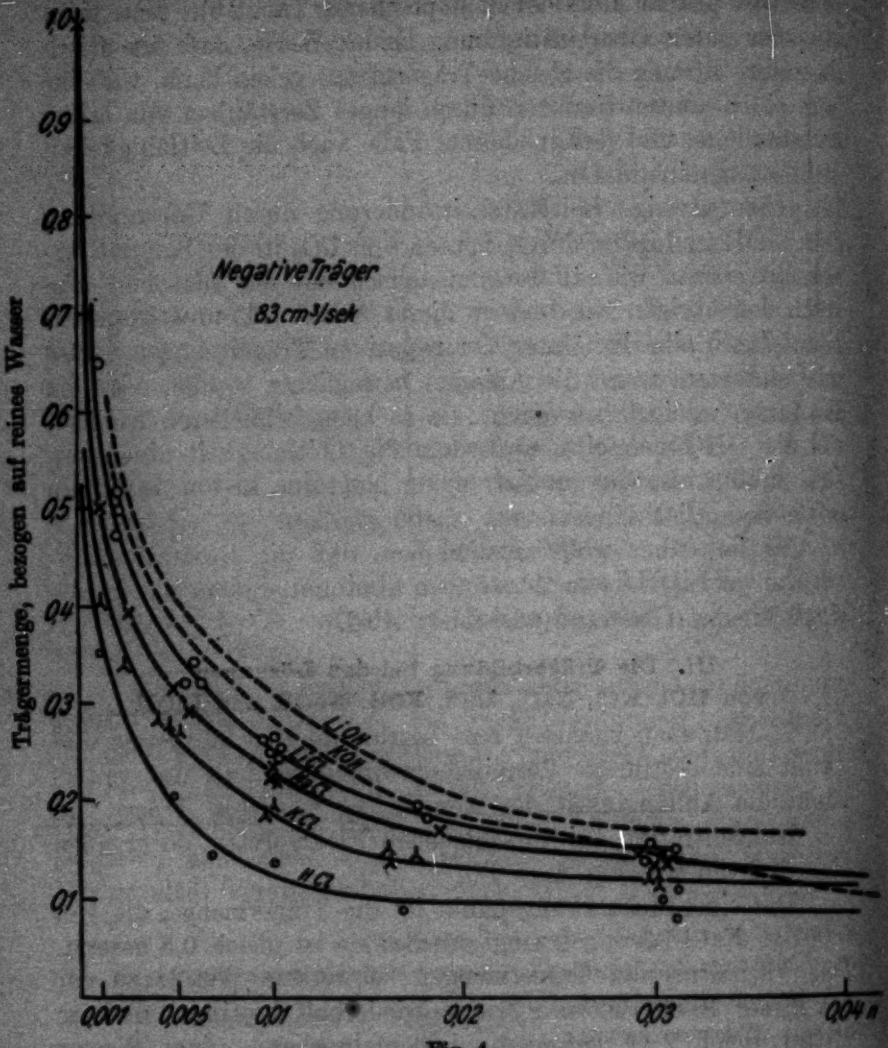


Fig. 4

Schwankungen unterworfen. Die Kurven sind daher nur punktiert gezeichnet. Sicher ist aber, daß LiOH, besonders bei der Konzentration 0,01-n., die meisten Träger ergibt, KOH und NaOH etwas weniger, und daß die Mengen deutlich über denen des LiCl gleicher Konzentration liegen.

8. Die entsprechende Untersuchung der *positiven Träger* ergibt ebenfalls einen starken Abfall der Mengen mit wachsender Konzentration. Doch ist der Verlauf ein anderer: Die Kurven liegen anfangs steiler, dann flacher als die der negativen (Fig. 5). Über die Deutung des genaueren Verlaufs, besonders

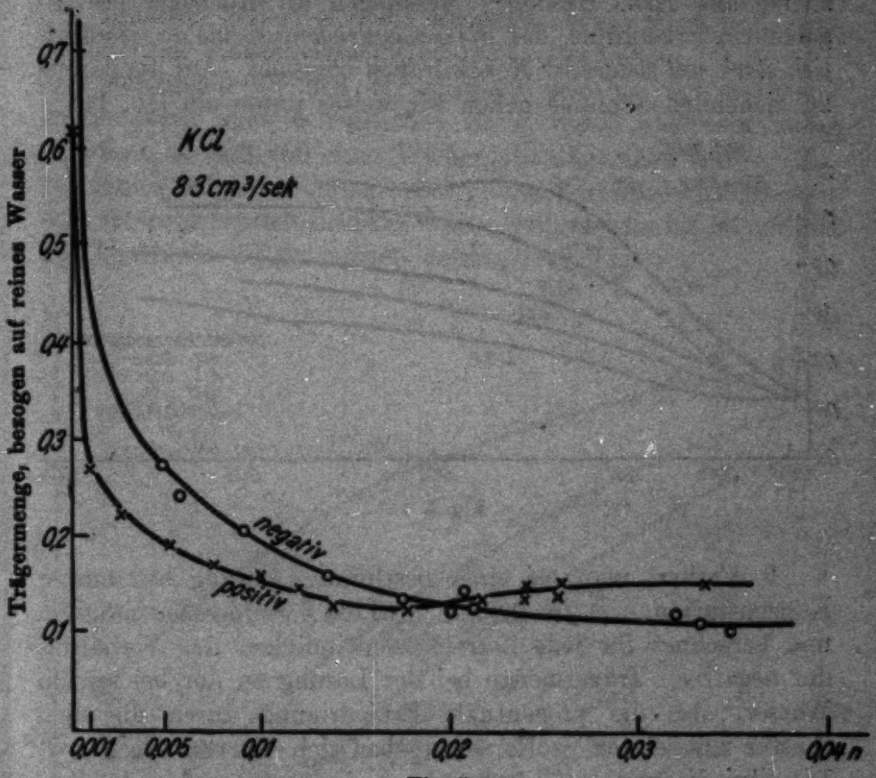


Fig. 5

auch des Minimums, vgl. 10. Man erkennt die Zusammenhänge am besten durch Betrachtung des Verhältnisses der positiven Trägermengen zu denen der *negativen* (Fig. 6). Während bei reinem Wasser die negativen Träger bedeutend überwiegen, werden mit wachsender Konzentration die positiven Träger immer mehr bevorzugt erzeugt, und bei einer für jede Substanz unter den vorliegenden Versuchsbedingungen eigentümlichen Konzentration sind die Mengen beider Trägersorten einander gleich. Dann überwiegen schließlich die positiven Träger. Diese „Umkehrkonzentration" wurde schon von Hrn. Lenard

für NaCl im Jahre 1892 gefunden[1]) und dann für eine Reihe von Salzen, Säuren und Basen von den Herren Coehn und Moser[2]) beobachtet (vgl. die Einleitung). Die hier zum erstenmal für eine größere Anzahl von Stoffen durchgeführte Untersuchung der beiden Trägerarten bringt vor allem eine Bestätigung der zuerst aus Hrn. Busses[3]) Messungen an Kochsalz hervorgehenden Erkenntnis, daß *die Gesamtträgerausbeute außerordentlich stark mit steigender Konzentration abnimmt.* Auf die daraus zu ziehenden Schlüsse gehen wir weiter unten ein (10. 11).

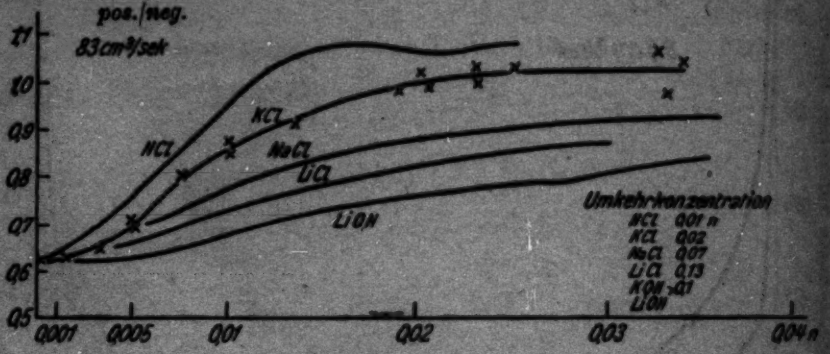


Fig. 6

9. Variiert man bei einer bestimmten Lösung bestimmter Konzentration, z. B. für 0,001-n. KCl die *Zerreißgeschwindigkeit*, und berechnet für jede Zerreißgeschwindigkeit das Verhältnis der negativen Trägermenge bei der Lösung zu der bei reinem Wasser, also die prozentuale Erniedrigung durch die dem Wasser zugesetzten Stoffe, so ergeben sich Kurven wie Fig. 7. Die Erniedrigung der Trägermengen nimmt mit steigender Zerreißgeschwindigkeit ab. Ähnliche Zusammenhänge zeigen auch die positiven Träger, jedoch läuft die Änderung bei KCl so nahe parallel den Messungen an den negativen Trägern, daß bei KCl *eine Änderung der Umkehrkonzentration für den untersuchten Druckbereich nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.* Für NaCl und LiCl ist hingegen eine deutliche Zunahme der Umkehrkonzentration mit wachsender Zerreißgeschwindigkeit erkennbar. Es wurde für NaCl gefunden:

1) P. Lenard, Wied. Ann. 46. S. 629. 1892.
2) a. a. O.
3) a. a. O.

Luft cm³/sec	Umkehrkonzentration
55	0,01-n
83	0,02
112	0,05

Indessen ändert sich die Gesamtausbeute stark und zwar je nach der Kationengeschwindigkeit verschieden.

Messungen an den Hydroxyden und an der Salzsäure zeigten zwar auch den gleichen Gang, waren aber sehr wenig konstant, so daß von einer Wiedergabe abgesehen wurde. Insbesondere gab die Salzsäure bei großer Zerreißgeschwindigkeit sehr schlecht reproduzierbare Werte, während sie bei 85 cm³/sec gut konstante Trägermengen lieferte (vgl. Fig. 4).

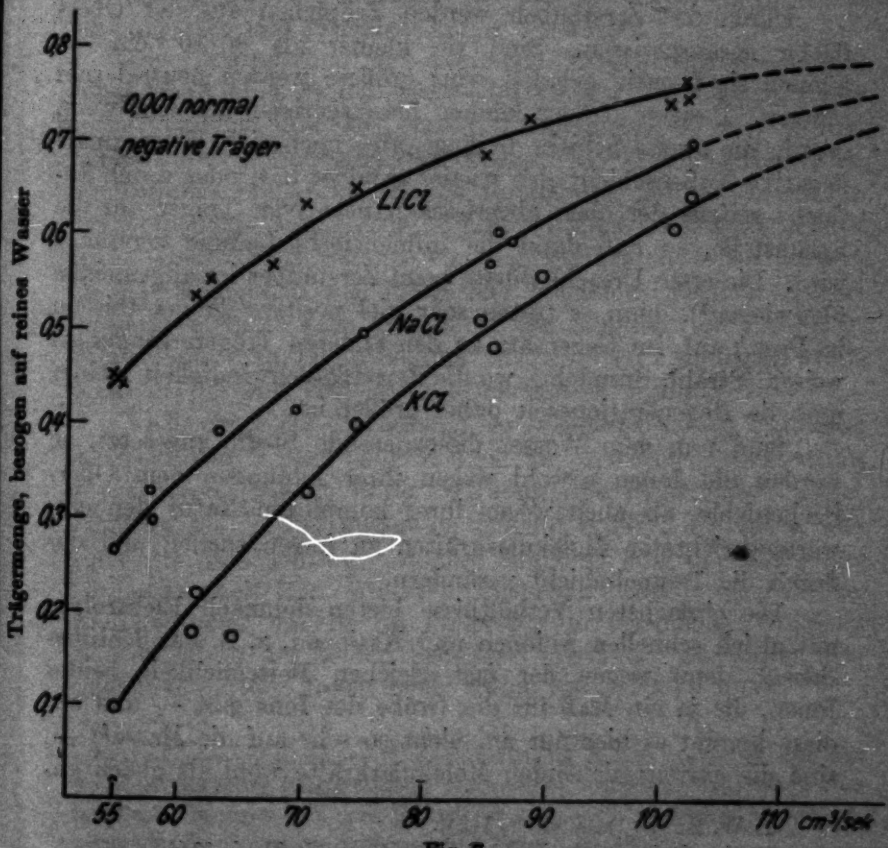


Fig. 7

IV. Betrachtung der experimentellen Ergebnisse

10. Eine zusammenfassende Betrachtung der vorstehenden experimentellen Ergebnisse geht am besten von den bereits durch ältere Untersuchungen gut gesicherten Vorstellungen Hrn. Lenards über den Bau der Oberflächenschichten aus.

Danach hat reines Wasser an seiner Oberfläche eine negative Ladung, die sich bis zu einer Tiefe von etwa $80 \cdot 10^{-8}$ cm erstreckt. In dieser Schicht ist bei weitem nicht jedes Wassermolekül negativ geladen, sondern nur ein sehr geringer Bruchteil (von der Größenordnung 10^{-4}). Weiter innen sitzt die positive Ladung, die etwa bis $130 \cdot 10^{-8}$ cm hineinreicht. Das aus dieser Ladungsverteilung in der angegebenen Schichtdicke sich ergebende elektrische Feld bei reinem Wasser sei im folgenden kurz das primäre Feld genannt.

Durch das Zerstäuben werden Tröpfchen aus der Oberfläche herausgerissen. Sind sie kleiner als $80 \cdot 10^{-8}$ cm, so können sie negativ geladen sein; größere werden neutral sein müssen. Positive Träger können herausgerissen werden, wenn gerade die zweite Schicht freiliegt, also noch nicht die normale negative Außenschicht sich wieder gebildet hat, oder durch Influenz seitens der eben abgerissenen negativen Träger auf die Sprühstelle, so daß dann die influenzierte Ladung zerstäubt wird. Die erste Ursache dürfte beim Zerstäuber im allgemeinen überwiegen[1]), denn es treten sehr viel positive Träger (bis zu 93 Proz.) auf, im Gegensatz zu den anderen Trägererzeugungsweisen (Strahl, Sprudeln), wo die Zerreißgeschwindigkeit kleiner und die Regenerationszeit daher größer ist.

Sind nun dem Wasser dissoziierende Stoffe zugesetzt, so werden die Ionen sowohl wegen ihrer Ladungen dem Oberflächenfelde, als auch wegen ihrer komplexen Natur den einwärts gerichteten Molekularkräften zu folgen suchen und dadurch die Doppelschicht verändern.

Die einfachsten Verhältnisse bieten demnach Elektrolyte mit gleich schnellen Anionen und Kationen, z. B. das *Kaliumchlorid*, denn wegen der fast gleichen Beweglichkeit beider Ionen, die ja ein Maß für die Größe des Ions gibt — und auf diese kommt es hier nur an, nicht so sehr auf die Masse[2]) —, sind die einwärtsziehenden Molekularkräfte wohl als gleich an-

1) W. Busse, a. a. O. S. 512ff.

2) Vgl. P. Lenard, Probl. kompl. Moleküle II. S. 11ff.

zunehmen. Eine räumliche Trennung der Ionen wird also nur durch die Feldkräfte kommen, nicht aber durch die Molekularkräfte. Die Kationen wandern nach außen, die Anionen nach innen.

Die experimentell gefundene starke Abnahme der positiven und negativen Trägermengen mit wachsender Konzentration (vgl. Figg. 4 und 5) ist dann offenbar durch eine weitgehende *Neutralisation der Doppelschicht* durch die Ionen bedingt, d. h. es finden sich jetzt unter den kleinsten abgerissenen (bei reinem Wasser oft negativ geladenen) Tröpfchen häufig solche mit gleichviel positiver und negativer Ladung. Ob dabei nun eine wirkliche Vereinigung des Kations mit dem negativen Wassermolekül stattfindet, muß dahingestellt bleiben.

Die Neutralisation nimmt mit wachsender Konzentration zu, jedoch wird sie *bei keiner Konzentration vollständig*; stets sind positive *und* negative Träger zu finden.[1])

Die Verringerung der positiven Träger mit steigendem Ionengehalt (Fig. 5) hat nach dem Vorigen eine doppelte Ursache: erstens sind die positiven Ladungen in der tieferen Schicht durch Neutralisation vermindert, und zweitens wird die Influenz immer kleiner, da sie parallel mit der negativen Trägerausbeute sinkt. Die Influenzwirkung wird bald nahezu Null. Gleichzeitig beginnt von den geringsten Ionenzusätzen an eine allmählich sich steigernde besondere positive Trägerbildung, wodurch dann insgesamt das Minimum der positiven Trägermengen in Fig. 5 bedingt ist. Für NaCl ist dieses Minimum bereits von Hrn. Busse beobachtet worden.

Vielleicht zeigt die anfangs so besonders starke Abnahme der positiven Träger (Fig. 5) auch an, daß die Neutralisation der tieferen Schicht unter Wirkung des molekularen Zuges schneller als die der äußersten Schicht erfolgt. Es würde das auch die Beobachtung erklären können, daß bei NaCl das Minimum nach Hrn. Busse[2]) deutlicher auftritt, als hier für KCl gefunden, indem bei ersterem die verschieden schnelle Neutralisation der beiden Schichten durch die ungleichen Beweglichkeiten der Ionen noch weiter hervortreten muß.

---

1) Unter vollständiger Neutralisation der Doppelschicht sei also das Aufhören jeglicher Trägerbildung verstanden. Unwirksamkeit kann aber bei Beobachtungen mit dem Wattefilter usw. auch vorgetäuscht werden, wenn gleichviel positive und negative Träger entstehen.

2) W. Busse, a. a. O. S. 528.

Von einer bestimmten Konzentration an überwiegen unter festgehaltenen Versuchsbedingungen die positiven Träger. Man muß daraus wohl mit Hrn. Lenard schließen, daß das primäre Oberflächenfeld des reinen Wassers nicht nur aus den Kraftlinien räumlich weit (von der Größenordnung der Dicke der Doppelschicht) getrennter Ladungen besteht, sondern daß auch die Felder dielektrischer Verschiebungen, ohne Übertritt eines Elektrons von einem zum andern Molekül, für die Orientierung der Ionen bestimmend sind.

Die Beobachtungen bei variierter Zerreißgeschwindigkeit (Fig. 7) zeigen, daß die *Neutralisation* des primären Feldes auch *eine Funktion des Alters der Oberfläche* ist, was nicht verwunderlich erscheint, denn erstens braucht die Entstehung des primären Feldes nach Neubildung der Oberfläche eine gewisse Zeit und zweitens folgen die Ionen den richtenden Kräften mit ihrer ihnen eigentümlichen Beweglichkeit. Auf die Unterschiede für verschieden schnelle Ionen gehen wir weiter unten ein (11).

Da in Fig. 7 schon das Verhältnis der mit der Lösung erhaltenen Trägermengen zu denen mit reinem Wasser erhaltenen eingetragen ist, und sich trotzdem noch ein sogar sehr ausgeprägter Gang mit der Zerreißgeschwindigkeit zeigt, folgt, daß *die Ausbildung des primären Feldes schneller vonstatten geht als das Einwandern der Ionen.* Bei großen Zerreißgeschwindigkeiten ist die negative Trägermenge 65 v. H., bei kleinen aber nur 10 v. H. Die Fig. 7 gibt dann auch eine augenscheinliche Erklärung dafür, daß die Erniedrigung der Wirkung reinen Wassers durch Kochsalz von verschiedenen Beobachtern je nach der Erzeugungsweise der Träger so verschieden gefunden war. Hr. Lenard, der den Strahl benutzte, gab 1892 an, daß 0,001-n. Kochsalzlösung die Gesamtwirkung auf 60 v. H. der Wirkung reinen Wassers herabsetzte, Hr. Busse gibt beim Zerstäuber für die gleiche Konzentration 18 v. H. an.

Nicht ohne weiteres verständlich ist die im vorliegenden festgestellte *Konstanz der Umkehrkonzentration bei KCl*, in dem untersuchten Bereich der Zerreißgeschwindigkeit. Sie liegt bei 0,02-n. Die Umkehrkonzentration schwankt zwar ein wenig, zeigt aber keinen systematischen Gang mit der Zerreißgeschwindigkeit, während die Neutralisation des primären Feldes stark verändert wird (Fig. 7). Auch die beiden von den Herren

Coehn und Moser[1]) angegebenen Werte für die Sprudelwirkung (0,012-n. in O_2; 0,050-n. in H_2) liegen nicht weit ab. Da die Konstanz nur bei KCl so ausgeprägt ist, darf man wohl vermuten, daß dieselbe durch die Gleichheit der Beweglichkeiten von Anion und Kation bedingt ist.

11. Der Vergleich verschiedener Elektrolyte untereinander, zunächst in bezug auf die Neutralisation der negativen primären Ladungen (Fig. 4), läßt den starken Einfluß der *Kationenbeweglichkeit* bzw. ihrer Größe erkennen. Die schnelleren Kationen neutralisieren schon in geringerer Konzentration sehr deutlich. Die Erscheinung ist in ihrer Deutung allerdings dadurch etwas verwickelt, als die kleinen Kationen geringeren Molekularkräften unterworfen sind[2]) und sich deshalb mehr außen ansammeln, andererseits auch schneller den richtenden Kräften folgen, so daß unter gleichen Zerstäubungsbedingungen die für LiCl und KCl beobachteten Werte verschiedenen Phasen der zeitlichen Ausbildung des Endzustandes entsprechen. Der Endzustand wird jedoch mit Zerreißmethoden, also Trägerbeobachtung wohl nie zu erschließen sein.

Mit zunehmender Konzentration verwischen sich die spezifischen Wirkungen wieder, so daß über 0,05-n. keine sicheren Unterschiede mehr feststellbar sind.

Ein gewisser Einfluß auf die negativen Träger kommt aber auch den Anionen zu, indem z. B. KOH in gleicher Konzentration weniger neutralisiert als KCl. Dasselbe gilt für die anderen Alkalihydroxyde bzw. ihre entsprechenden Chloride.

Die Umkehrkonzentration verschiebt sich bei gleicher Zerreißgeschwindigkeit bei den Chloriden deutlich mit langsamer werdendem Kation zu größeren Konzentrationen (Fig. 6), ein Zusammenhang, der für andere Elektrolyte aus den Beobachtungen von Coehn und Moser von Hrn. Lenard bereits erkannt wurde.[2]) Die Umkehrkonzentration der Hydroxyde war nicht sicher zu messen, sie liegt aber oberhalb von 0,1-n.

Die Umkehrkonzentration ist für NaCl und LiCl viel mehr von der Zerreißgeschwindigkeit abhängig, als für KCl, sie nimmt mit wachsender Zerreißgeschwindigkeit deutlich zu (vgl. 9).

Es stimmt dies mit den je nach den Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnissen anderer Beobachter überein, welche an

1) a. a. O.

2) P. Lenard, Probl. kompl. Moleküle III. S. 14ff.

schwachem Strahl für NaCl 0,001-n., beim Sprudeln mit dem schnell ausströmenden Wasserstoff bis zu 0,1-n. fanden.[1])

Die drei in Fig. 7 gegebenen Kurven zeigen eine gewisse Divergenz, sie scheinen einem gemeinsamen Ausgangspunkt, bei etwa 125 cm^3/sec mit 0,8 als Ordinate, zu entspringen. Es wäre dann bei dieser Zerreißgeschwindigkeit noch kein spezifischer Unterschied für die verschiedenen Kationen in bezug auf die Ladungsverteilung in der Doppelschicht vorhanden.[2]) Daß dann überhaupt eine Verminderung (um etwa 20 v. H.) der negativen Trägerbildung gegenüber reinem Wasser eintritt, läßt vermuten, daß das primäre Feld, d. h. die Orientierung der Wassermoleküle, allein schon durch die im ersten Augenblick zufällig anwesenden fremden Moleküle, vermindert wird. Nach gewisser Zeit (bei geringerer Zerreißgeschwindigkeit beobachtbar) treten dann die Ionen merklicher neutralisierend in Erscheinung, wobei sich der Unterschied zwischen dem schnellen K-Ion und dem langsamen Li-Ion mit zunehmendem Alter der Oberfläche immer deutlicher ausprägt. Die Neutralisation entspricht sogar quantitativ dem Unterschied der Beweglichkeiten: Das Li-Ion neutralisiert doppelt so stark wie das doppelt so schnelle K-Ion.

Zusammenfassung

1. Es werden die Mengen der beim Zerstäuben von wäßrigen Lösungen von HCl, KCl, NaCl, LiCl, KOH, NaOH und LiOH entstehenden Elektrizitätsträger in Luft in Abhängigkeit von Konzentration und Zerreißgeschwindigkeit untersucht. Über die Ergebnisse vgl. 7, 8, 9.

2. Die experimentellen Ergebnisse werden zu einer Verfeinerung der von Hrn. Lenard zuerst gegebenen Vorstellungen über den Bau der Oberflächenschichten und über die Vorgänge in denselben benutzt (10, 11).

Heidelberg, den 14. Juni 1927.

1) Vgl. die Zusammenstellung bei P. Lenard, Probl. kompl. Moleküle III. S. 12.

2) Experimentell ließ sich diese Zerstäubungsgeschwindigkeit mit dem benutzten Sprüher nicht verwirklichen, da er dann unregelmäßig arbeitete.

(Eingegangen 15. Juni 1927.)

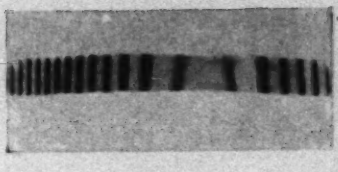


Fig. 4

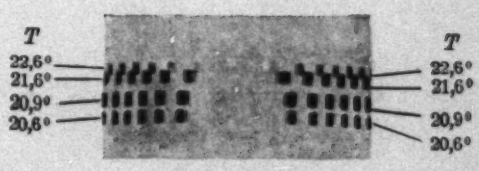


Fig. 8